

D2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-309016

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl. C08J 5/18
C08G 77/50
C08K 3/00
C08K 3/32
C08L 83/14
H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 2001-115188

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY
SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.04.2001

(72)Inventor : HONMA ITARU
SUGIMOTO TOSHIYA
NOMURA SHIGEKI
NISHIKAWA OSAMU

(54) PROTON-CONDUCTIVE FILM HAVING HIGH FLEXIBILITY, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND FUEL BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton-conductive film which has excellent heat resistance and excellent durability, exhibits excellent proton conductivity even at high temperatures, and has satisfactory various physical properties such as mechanical performances, for example, flexibility, to provide a method for producing the film, and to provide a fuel battery using the film.

SOLUTION: This proton-conductive film, comprising (A) a three-dimensional cross-linked structure having silicon-oxygen bonds, (B) a carbon atom-containing structure, and (C) a proton conductivity-imparting agent, is characterized in that (i) (B) the carbon atom-containing structure has a number-average mol.wt. of 56 to 30,000 and at least four connected carbon atoms in the main chain and (ii) (A) the three-dimensional cross-linked structure and (B) the carbon atom-containing structure are bonded to each other through covalent bonds. The method for producing the proton-conductive film comprises producing a film from a mixture comprising (D) a carbon atom-containing structure composition having two or more hydrolysable silyl groups and (C) the proton conductivity-imparting agent, and then subjecting the film to hydrolysis and condensation reactions.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. *** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a proton conductive film containing a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A), a carbon atom content structure (B), and a proton conductivity grant agent (C) which have a silicon-oxygen bond, (i) A carbon atom content structure (B) has a number average molecular weight of 56-30,000, And a proton conductive film which has at least four connected carbon atoms in a main chain, and is further characterized by (ii) three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) and a carbon atom content structure (B) being combined by covalent bond.

[Claim 2] The proton conductive film according to claim 1, wherein a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) and a carbon atom content structure (B) have two or more combination.

[Claim 3] The proton conductive film according to claim 1, wherein a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) hydrolyzes and condenses simultaneously both sides of 3 organic-functions ARUKOSHI xylan structure and 2 organic-functions ARUKOSHI xylan structure and is formed.

[Claim 4] The proton conductive film according to claim 3, wherein a main skeleton portion of a carbon atom content structure (B) is a hydrocarbon-structures object which consists only of carbon and hydrogen.

[Claim 5] The proton conductive film according to claim 4 in which a main skeleton portion of a carbon atom content structure (B) is characterized by having the structure shown by the following formula (1).

[Formula 1]



(n shows the integer of 2-20 among a formula.)

[Claim 6] The proton conductive film according to claim 4 in which a main skeleton portion of a carbon atom content structure (B) is characterized by having the structure shown by the following formula (2).

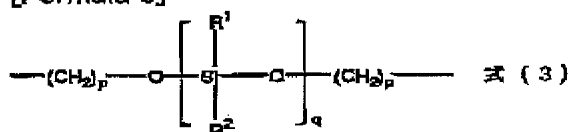
[Formula 2]



(m shows the integer of 0-10 among a formula, and Ar shows the arylene structure of the carbon numbers 6-30.)

[Claim 7] The proton conductive film according to claim 3 in which a main skeleton portion of a carbon atom content structure (B) is characterized by having the organic siloxane structure shown by the following formula (3).

[Formula 3]



(R¹ and R² show either a methyl group, an ethyl group or a phenyl group among a formula, p shows the integer of 0-20, and q shows 20 or less natural number, respectively.)

[Claim 8]The proton conductive film according to claim 1, wherein a proton conductivity grant agent (C) is heteropoly acid.

[Claim 9]The proton conductive film according to claim 8, wherein heteropoly acid is either tungstophosphoric acid, molybdophosphoric acid or tongue strike silicic acid.

[Claim 10]a proton conductivity grant agent (C) receives total quantity 100 weight section of a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) and a carbon atom content structure (B) — 10 - 300 weight-section **** — the proton conductive film according to claim 1 characterized by things.

[Claim 11]A manufacturing method of a proton conductive film given in any 1 paragraph of claims 1-10 characterized by comprising the following.

A carbon atom content structure constituent (D) which has two or more hydrolytic silyl groups.

The 1st process of preparing a mixture containing a proton conductivity grant agent (C).

The 2nd process of producing a prepared this mixture by arbitrary means.

The 3rd process of forming a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) by making a hydrolytic silyl group contained in a produced this mixture hydrolyzing and condensing.

[Claim 12]A carbon atom content structure constituent (D) which has two or more hydrolytic silyl groups, A manufacturing method of the proton conductive film containing a compound (E) which has two or more 3 organic-functions hydrolytic silyl groups, and every at least one or more compounds (F) which have two or more 2 organic-functions hydrolytic silyl groups according to claim 11.

[Claim 13]A manufacturing method of the proton conductive film according to claim 11, wherein a carbon atom content structure constituent (D) which has two or more hydrolytic silyl groups contains a compound (G) which has both a 3 organic-functions hydrolytic silyl group and one or more 2 organic-functions hydrolytic silyl groups.

[Claim 14]A manufacturing method of the proton conductive film according to claim 12, wherein a compound (E) which has two or more 3 organic-functions hydrolytic silyl groups is a compound expressed with the following formula (4).

[Formula 4]



(Among a formula, R³ is either a methoxy group, an ethoxy basis, a phenoxy group or chlorine, and X shows the structure of the formula (1) mentioned above, a formula (2), or a formula (3).)

[Claim 15]A manufacturing method of the proton conductive film according to claim 12, wherein a compound (F) which has two or more 2 organic-functions hydrolytic silyl groups is a compound expressed with the following formula (5).

[Formula 5]



(Among a formula, either a methoxy group, an ethoxy basis, a phenoxy group or chlorine and R⁴ are either a methyl group, an ethyl group or a phenyl group, and, as for Y, R³ shows structure of a formula (1) mentioned above, a formula (2), or a formula (3).)

[Claim 16]A manufacturing method of the proton conductive film according to claim 13, wherein a compound (G) which has both a 3 organic-functions hydrolytic silyl group and one or more 2 organic-functions hydrolytic silyl groups is a compound expressed with the following formula (6).

[Formula 6]



(Among a formula, either a methoxy group, an ethoxy basis, a phenoxy group or chlorine and R⁴ are either a methyl group, an ethyl group or a phenyl group, and, as for Z, R³ shows the structure of the formula (1) mentioned above, a formula (2), or a formula (3).)

[Claim 17]A manufacturing method of the proton conductive film according to claim 11 characterized by making water (H) contain in a mixture at the 1st process beforehand in order to make the efficiency of the 3rd process increase.

[Claim 18]A manufacturing method of the proton conductive film according to claim 11 performing further a process aged at 100-300 ** following on the 1st - the 3rd process.

[Claim 19]A fuel cell which uses a proton conductive film of a statement for any 1 paragraph of claims 1-10.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]In detail this invention to the proton (hydrogen ion) conductivity film which was rich in flexibility, its manufacturing method and the fuel cell using it, and a pan. In order to show the proton conductivity which was excellent in heat resistance or endurance and was moreover excellent also in the elevated temperature and to satisfy the various physical properties of mechanical performance like flexibility, It is related with the proton conductive film with which the direct fuel type fuel cell which supplies fuel, such as direct methanol and methane, can be presented, its manufacturing method, and the fuel cell using these proton conductive films further.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, since generation efficiency is highly excellent in environment nature, the fuel cell attracts attention as a power plant of the next generation which can contribute to solution of the environmental problem and energy problems which are big SUBJECT socially. Although a fuel cell is generally classified into some types according to an electrolytic kind, even if it compares a polymer electrolyte fuel cell (it may be hereafter called PEFC for short) with which other types, they are small size and high power also in this. a small-scale type on site and a mobile (for example, power source of vehicles) — it is considered as the next-generation main force as fuel cells, such as business and portable. Thus, PEFC has the outstanding strong point theoretically. Development towards utilization is performed briskly.

[0003]By the way, in this PEFC, hydrogen is usually used as fuel. Hydrogen is decomposed into a proton (hydrogen ion) and an electron by the catalyst installed in the anode side of PEFC. Among these, an electron is supplied outside, and is used as electrical and electric equipment, and it circulates through it to the cathode side of PEFC. On the other hand, a proton is supplied to a proton conductive film (electrolyte membrane), and moves to the cathode side through a proton conductive film. In the cathode side, a proton, the electron through which it has circulated, and the oxygen introduced from the outside are combined by the catalyst, and water arises. That is, if it sees with a PEFC simple substance, PEFC will be a very clean energy source which takes out the electrical and electric equipment, when making water from hydrogen and oxygen. Although the hydrogen obtained by a certain method (for example, hydrogen extraction by methanol reforming) is usually used, the hydrogen supplied to a fuel cell, Directly, the direct fuel type fuel cell which introduces methanol etc. into a fuel cell and picks out a proton and an electron from methanol (the indifferent water is used together) according to a catalyst is also being examined briskly.

[0004]Here, a proton conductive film has a duty which tells the proton produced with the anode to the cathode side. Movement of this proton takes place in concertant performance with electron flow as above-mentioned. That is, in PEFC, in order to obtain a high output (namely, high current density), it is necessary to perform proton conduction at sufficient quantity and a high speed. For this reason, it is not an overstatement even if the performance of a proton

conductive film calls it the key material which opts for the performance of PEFC. A proton conductive film not only conducts a proton, but has a role of an insulator layer which carries out electric insulation of an anode and a cathode, and a role of a fuel barrier film keep the fuel supplied to the anode side from leaking to the cathode side.

[0005] Now, the main proton conductive films currently used in PEFC are fluoro-resin system films which make perfluoro alkylene a main skeleton and have ion exchange groups, such as a sulfonic group and a carboxylic acid group, at the end of a perfluoro vinyl ether side chain in part, as such a fluoro-resin system film — for example, a Nafion (R) film (DuPont.) U.S. Pat. No. 4,330,654, a Dow film (DowChemical, JP,4-366137,A), an Aciplex (R) film (Asahi Chemical Industry Co., Ltd., JP,6-342665,A), a Flemion (R) film (Asahi Glass Co., Ltd.), etc. are known.

[0006] From the flume crack which has glass transition temperature (T_g) at nearly 130 **, and this temperature neighborhood, since what is called creep happens, the proton conduction structure in a film changes and these fluoro-resin system film cannot demonstrate stable proton conduction performance. In high-temperature-heat Mizushita (for example, not less than 100 **). When arranging a sulfonic group, a carboxylic acid group, etc. on a polymers side chain which is used now and considering it as the proton conductivity grant agent, desorption of a sulfonic group and a carboxylic acid group will take place, and it will replace by the hydroxyl group which hardly has an effect of proton conduction performance grant. The maximum temperature usable stable over a long period of time used now is usually made 80 ** by such reason.

[0007] By the way, since the chemical reaction is used for the fuel cell in the principle, as for energy efficiency, the direction which carries out operating at high temperatures becomes high. That is, considering the same output, the device in which operating at high temperatures is possible can be smaller, and it can make it lightweight. Since the heat can also be used if operating at high temperatures is carried out, what is called cogeneration (cogeneration) becomes possible, and total energy efficiency improves by leaps and bounds. For this reason, the to some extent higher one is made good, and not less than 100 ** of operating temperature of the fuel cell is usually made preferred [especially not less than 120 **].

[0008] When the hydrogen supplied is not fully refined, the catalyst currently used for the anode side may lose activity with the impurity (for example, carbon monoxide) of fuel (what is called catalyst poisoning), and has been big SUBJECT which influences the life of PEFC. It is known that it will be avoidable also about this catalyst poisoning if a fuel cell can be operated at an elevated temperature, and it can be said also from this point that it is preferred to carry out operating at high temperatures more as for a fuel cell. If the operation in an elevated temperature is attained, it is not necessary to use the pure article of the precious metals, such as platinum currently used conventionally, it becomes possible to use a metaled alloy variously, and the catalyst itself is dramatically advantageous also from the field of cost, or the field of resources.

[0009] Although various examination which extracts a proton and an electron from fuel efficiently directly is performed in the direct fuel type fuel cell now, at low temperature, it is difficult and it is supposed in the elevated temperature (for example, not less than 150 **) that it is possible.

[0010] Thus, since it is to 80 ** as the heat resistance of a proton conductive film is the above-mentioned in spite of supposing that it is preferred to carry out operating at high temperatures more as for PEFC from various fields, the actual condition is that operating temperature is also regulated by 80 **. Moreover, the reaction which occurs during a fuel cell operation is an exoergic reaction.

If it is made to operate, the temperature in PEFC will rise spontaneously.

However, since a proton conductive film has only the heat resistance up to about 80 **, it needs to cool PEFC so that it may not become not less than 80 **. A water cooling system is taken and cooling is usually put into the device of such cooling by the separator portion of PEFC. If such a cooling method is taken, PEFC is large as the whole device, and becomes heavy, and the small size and the feature of being lightweight which are the original features of PEFC cannot fully be employed efficiently. If the operation critical temperature considers it as 80 ** especially, in the simplest water cooling system as a cooling method, effective cooling is difficult. Here, since the quantity of the water used at the time of cooling by being able to cool effectively

that the operation of not less than 100 ** is possible as evaporation heat of water, and also refluxing water can be reduced dramatically, the miniaturization of a device and a weight saving can be attained. In using as an energy source of vehicles especially, If the case where temperature control is carried out at 80 ** is compared with the case where temperature control is carried out above 100 **, since the capacity of a radiator and cooling water can decrease greatly, PEFC which can operate above 100 **, i.e., a proton conductive film with the heat resistance of not less than 100 **, is desired strongly.

[0011]As mentioned above, in spite of desiring an elevated-temperature operation of PEFC, i.e., the elevated-temperature heatproof of a proton conductive film, in respect of versatility, the field of generation efficiency, cogeneration efficiency, and cost and resources, cooling efficiency, etc., The proton conductive film having sufficient proton conductivity, and physical and mechanical properties, such as heat resistance and endurance, does not exist.

[0012]In order to raise the basis of such a background, and the operating temperature of PEFC, the proton conductive material with various heat resistance and endurance is examined and proposed until now. The heat-resistant aromatic system polymer material used as instead of [of the conventional fluorine system film] is typical. For example, polybenzimidazole (JP,9-110982,A), polyether sulphone (JP,10-21943,A, JP,10-45913,A), a polyether ether ketone (JP,9-87510,A), etc. are mentioned. Although these aromatic system polymer materials have the advantage that there are few structural changes at the time of an elevated temperature, There is much what, on the other hand, introduced a direct sulfonic group, a carboxylic acid group, etc. into aromatic series, and in this case, a possibility that remarkable desulfonation and a decarboxylation will happen in an elevated temperature is high, and is not preferred as an elevated-temperature operation film.

[0013]These aromatic system polymer materials do not take ion channel structure etc. like a fluoro-resin system film in many cases. When water exists, there is a tendency for the whole film to swell strongly, and As a result, for change of the film size in this dryness and damp or wet condition, Stress is applied to the joined part of a film-electrode conjugate, a possibility that the joined part of a film and an electrode will peel or a film will be torn is high, and there is a problem that membrane failure may happen by the strength reduction of the film by swelling. further. In dryness, since aromatic tendency molecule material is all a very upright high molecular compound, it has the problem that possibilities, such as breakage, are high, in the case of film-electrode conjugate formation.

[0014]On the other hand, the following inorganic materials are also proposed as a proton conductive material. For example, south has obtained the inorganic material of proton conductivity by adding various acid in a hydrolytic silyl compound (SolidStateIonics74 (1994), the 105th page). Although these inorganic materials show proton conductivity stably also at an elevated temperature, when it is considered as a thin film, it is easy to be divided, and there is a problem that handling and film-electrode conjugate production are difficult. In order to conquer such a problem, the method (JP,8-249923,A) of grinding the inorganic material of proton conductivity, for example, and mixing with an elastomer, the method (JP,10-69817,A) of mixing with sulfonic group content polymers, etc. are tried, but. Since the inorganic bridging body was only mixed for the polymeric material of the binder as for each of these methods, A fundamental thermal property does not have a polymeric-material independent and a big difference, a structural change of a polymeric material takes place in a high temperature region, stable proton conductivity is not shown, and, moreover, in many cases, proton conductivity is not high, either.

[0015]As mentioned above, in order to improve the problem in the conventional polymer electrolyte fuel cell. In spite of having done the research and development about various electrolyte membrane materials, the actual condition was that the proton conductive film which has sufficient endurance and was [old place] satisfied with the elevated temperature (for example, not less than 100 **) of the various physical properties of mechanical performance like flexibility does not yet exist.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In order that the purpose of this invention may solve the problem in the conventional polymer electrolyte fuel cell, The proton conductivity which was

excellent in heat resistance or endurance and was moreover excellent also in the elevated temperature is shown, and it is in providing the proton conductive film with which it was satisfied of the various physical properties of mechanical performance like flexibility, its manufacturing method, and the fuel cell using these proton conductive films.

[0017]

[Means for Solving the Problem] When this invention persons repeat research wholeheartedly about various electrolyte membrane materials in view of an aforementioned problem, as an essential ingredient which constitutes a film, By selecting combination of a specific organic substance, a three-dimensional structure-of-cross-linkage object which has the silicon-oxygen bond combined with it, and a proton conductivity grant agent, It excels in heat resistance and endurance which network structure of a proton conductivity grant agent is formed, and do not look at an example to the former as a result, And proton conductivity excellent also in an elevated temperature is shown, and it finds out that epoch-making organic inorganic composite membrane with which it is satisfied of the various physical properties of mechanical performance like flexibility is obtained, and came to complete this invention.

[0018] Namely, a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) which has a silicon-oxygen bond according to the invention of the 1st of this invention, Are a carbon atom content structure (B) and a proton conductivity grant agent (C) a proton conductive film to contain, and (i) carbon atom content structure (B), It has a number average molecular weight of 56-30,000, and has at least four connected carbon atoms in a main chain, and a proton conductive film further characterized by (ii) three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) and a carbon atom content structure (B) being combined by covalent bond is provided.

[0019] According to the invention of the 2nd of this invention, in the 1st invention, a proton conductive film, wherein a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) and a carbon atom content structure (B) have two or more combination is provided.

[0020] According to the invention of the 3rd of this invention, in the 1st invention, a proton conductive film, wherein a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) hydrolyzes and condenses simultaneously both sides of 3 organic-functions ARUKOSHI xylan structure and 2 organic-functions ARUKOSHI xylan structure and is formed is provided.

[0021] According to the invention of the 4th of this invention, in the 3rd invention, a proton conductive film, wherein a main skeleton portion of a carbon atom content structure (B) is a hydrocarbon-structures object which consists only of carbon and hydrogen is provided.

[0022] According to the invention of the 5th of this invention, in the 4th invention, a proton conductive film in which a main skeleton portion of a carbon atom content structure (B) is characterized by having the structure shown by the following formula (1) is provided.

[Formula 7]



(n shows the integer of 2-20 among a formula.)

[0023] According to the invention of the 6th of this invention, in the 4th invention, the proton conductive film in which the main skeleton portion of a carbon atom content structure (B) is characterized by having the structure shown by the following formula (2) is provided.

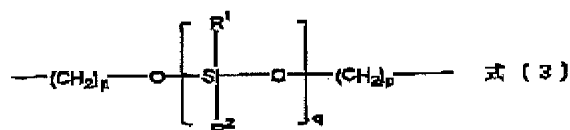
[Formula 8]



(m shows the integer of 0-10 among a formula, and Ar shows the arylene structure of the carbon numbers 6-30.)

[0024] According to the invention of the 7th of this invention, in the 3rd invention, the proton conductive film in which the main skeleton portion of a carbon atom content structure (B) is characterized by having the organic siloxane structure shown by the following formula (3) is provided.

[Formula 9]



(R^1 and R^2 show either a methyl group, an ethyl group or a phenyl group among a formula, p shows the integer of 0-20, and q shows 20 or less natural number, respectively.)

[0025]According to the invention of the 8th of this invention, in the 1st invention, a proton conductive film, wherein a proton conductivity grant agent (C) is heteropoly acid is provided.

[0026]According to the invention of the 9th of this invention, in the 8th invention, the proton conductive film according to claim 8, wherein heteropoly acid is either tungstophosphoric acid, molybdophosphoric acid or tongue strike silicic acid is provided.

[0027]According to the invention of the 10th of this invention, in the 1st invention a proton conductivity grant agent (C), as opposed to total quantity 100 weight section of a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) and a carbon atom content structure (B) — 10 - 300 weight-section **** — the proton conductive film according to claim 1 characterized by things is provided.

[0028]The carbon atom content structure constituent (D) which, on the other hand, has two or more hydrolytic silyl groups according to the invention of the 11th of this invention, The 1st process of preparing the mixture containing a proton conductivity grant agent (C), The 2nd process of producing the prepared this mixture by arbitrary means, and the hydrolytic silyl group contained in the this produced mixture are hydrolyzed, Either of the 1-10th inventions including the 3rd process of forming a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) is provided with the manufacturing method of the proton conductive film of a statement by making it condense.

[0029]A carbon atom content structure constituent (D) which has two or more hydrolytic silyl groups in the 11th invention according to the 12th invention of this invention, A manufacturing method of a proton conductive film containing a compound (E) which has two or more 3 organic-functions hydrolytic silyl groups, and every at least one or more compounds (F) which have two or more 2 organic-functions hydrolytic silyl groups is provided.

[0030]A carbon atom content structure constituent (D) which has two or more hydrolytic silyl groups in the 11th invention according to the 13th invention of this invention, A manufacturing method of the proton conductive film containing a compound (G) which has both a 3 organic-functions hydrolytic silyl group and one or more 2 organic-functions hydrolytic silyl groups according to claim 11 is provided.

[0031]According to the invention of the 14th of this invention, in the 12th invention, a manufacturing method of a proton conductive film, wherein a compound (E) which has two or more 3 organic-functions hydrolytic silyl groups is a compound expressed with the following formula (4) is provided.

[Formula 10]



(Among a formula, R^3 is either a methoxy group, an ethoxy basis, a phenoxy group or chlorine, and X shows structure of a formula (1) mentioned above, a formula (2), or a formula (3).)

[0032]According to the invention of the 15th of this invention, in the 12th invention, a manufacturing method of a proton conductive film, wherein a compound (F) which has two or more 2 organic-functions hydrolytic silyl groups is a compound expressed with the following formula (5) is provided.

[Formula 11]



(Among a formula, either a methoxy group, an ethoxy basis, a phenoxy group or chlorine and R^4 are either a methyl group, an ethyl group or a phenyl group, and, as for Y , R^3 shows the structure

of the formula (1) mentioned above, a formula (2), or a formula (3).)

[0033]According to the invention of the 16th of this invention, in the 13th invention, the manufacturing method of a proton conductive film, wherein the compound (G) which has both a 3 organic-functions hydrolytic silyl group and one or more 2 organic-functions hydrolytic silyl groups is a compound expressed with the following formula (6) is provided.

[Formula 12]



(Among a formula, either a methoxy group, an ethoxy basis, a phenoxy group or chlorine and R^4 are either a methyl group, an ethyl group or a phenyl group, and, as for Z, R^3 shows the structure of the formula (1) mentioned above, a formula (2), or a formula (3).)

[0034]According to the invention of the 17th of this invention, in the 11th invention, in order to make the efficiency of the 3rd process increase, the manufacturing method of the proton conductive film making water (H) contain in a mixture at the 1st process beforehand is provided.

[0035]According to the invention of the 18th of this invention, in the 11th invention, the manufacturing method of the proton conductive film according to claim 11 performing further the process aged at 100-300 ** following on the 1st - the 3rd process is provided.

[0036]According to the invention of the 19th of this invention, the fuel cell which uses the proton conductive film of a statement for either of the 1-10th inventions is provided.

[0037]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention is explained in detail.

[0038]The proton conductive film of this invention contains the three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) and (A), the carbon atom content structure (B) which carried out the covalent bond, and a proton conductivity grant agent (C) as an essential ingredient which constitutes a film.

[0039]Then, on account of explanation, although a full account is given one by one about above-mentioned (A) - (C), if a carbon atom content structure (B) is explained first, a carbon atom content structure (B) needs to have a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) and one or more covalent bonds. Here, unless it has combination at all, these hydrocarbon compounds have a gas, a liquid state, or the shape of paraffin dissolved at an elevated temperature, and are not realized as a proton conductive film used at an elevated temperature. As for bridge construction, only just one is [combination with (A)] insufficient, and as for the intensity of sufficient film, since it is not obtained but phase separation structure moreover also collapses easily, it is preferred to have two or more combination. Acquisition of material is difficult for what, on the other hand, has three or more combination, and since crosslinking density goes up, it becomes hard and pliability is spoiled, as a bonding number, two is preferred. [0040]However, when combination with (A) fully has two or more (B), as long as it can secure membranous pliability and conduction stability, the carbon atom inclusion which has not been combined with (A), the thing combined with (A) one time, or the thing united three or more may be contained. Since the minimum content of (B) whose bonding number with (A) is 2 in that case is based also on the chain length of (B), it cannot generally be said, but it is usually not less than 50%.

[0041]When the bonding number of (A) and (B) uses saturated hydrocarbon as a main skeleton portion by 2, the compound represented by a following formula (1) and formula (2) is preferred. The organic siloxane expressed with the following formula (3) is also mentioned as a structure of fulfilling membranous various physical properties.

[0042]

[Formula 13]



(n shows the integer of 2-20 among a formula.)

[0043]

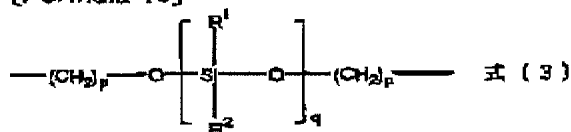
[Formula 14]



(m shows the integer of 0-10 among a formula, and Ar shows the arylene structure of the carbon numbers 6-30.)

[0044]

[Formula 15]



(R¹ and R² show either a methyl group, an ethyl group or a phenyl group among a formula, p shows the integer of 0-20, and q shows 20 or less natural number, respectively.)

[0045]A compound of the above-mentioned formula (1) is combined with a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) at both ends of a methylene chain. Here, although 2-20 are preferred as for several n of a methylene chain, 4-14 are used especially preferably. If a film becomes weak in 1 and n increases more than 20 on the other hand, an effect of improvement in heat-resistant with a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) will decrease. A compound represented by formula (2) on the other hand when a bonding number of (A) and (B) uses unsaturated hydrocarbon as a main skeleton portion by 2 is preferred. The paraffin, for example, methane, which has the chain structure of CH₂ as an example. Ethane, propane, butane, pentane, hexane, heptane, octane, A thing of straight chain shape, such as nonane, Deccan, an undecane, a dodecane, a tridecane, tetradecane, pentadecane, hexadecane, heptadecane, octadecane, nonadecane, and an eicosane, its isomer, or a branched thing is mentioned.

[0046]A compound of the above-mentioned formula (2) has the arylene structure containing an aromatic ring, may have alkylene structure into a portion connected with a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A), and may couple it directly with it (m=0). (although 1-10 are preferred as for m, 1-especially 6 are preferred) Here, replacement positions in particular to an aromatic ring may not have limitation, alt.** meta, Para, and any may be sufficient as them, and a mixture may be sufficient as them. As an example of arylene structure, benzene, biphenyl, terphenyl, Quarter phenyl or a naphthalene derivative, an anthracene derivative, a pyrene derivative, an acenaphthylene derivative, a fluorene derivative, a phenanthrene derivative, perylene derivatives, these substitution products, etc. are mentioned.

[0047]As an example of representation of a main skeleton portion of a carbon atom content structure (B), A compound of the above-mentioned formula (3) was mentioned, and in this compound, it couples directly with a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) by siloxane bond both ends, or (p=0) has joined together via alkylene structure (although 1-10 are preferred as for p, 1-especially 6 are preferred). Here, although 2-20 are preferred as for several q of a siloxane chain, 6-10 are used especially preferably. If q increases more than 20, an effect of improvement in heat-resistant with a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) will decrease. Specifically, structures which repeat dimethylsiloxane, a diethyl siloxane, a JIFEN(RURU siloxane, an ethylmethyl siloxane, a methylphenyl siloxane, and an ethylphenyl siloxane, or those BURROKU connected structure are mentioned.

[0048]This carbon atom content structure (B) gives moderate pliability to a proton conductive film, and it is used in order to make easy handling by a film independent, and creation of a film-electrode conjugate. By adjusting compatibility with a proton conductivity grant agent (C), an island and (C) make it take phase separation structure of the shape of a sea island used as the sea, and, simultaneously with it, (B) realizes high conductivity. For the former, as for (B), since crosslinking density is adjusted by chain length of (B), it is preferred to have moderate length. Since moderate length said here is influenced by branching of a chain, the flexibility of combination, existence of a ring structure, etc., it cannot be limited, but in carbon-carbon methylene chain combination, one to about 50 are preferred, and especially its combination of 4-20 is preferred. In order to become a weak film, and to close an ion conduction course on the

other hand if too long although it is usable when a carbon to carbon bond is one to about three, conductivity falls and it is not desirable.

[0049]Next, if a proton conductivity grant agent (C) is explained, a proton conductivity grant agent (C) of this invention bears a duty which raises proton concentration in a proton conductive film, but. In view of proton conductivity being proportional to concentration of a medium (water usually supplied separately) which transmits concentration of a proton, and a proton, when a rise of proton concentration realizes high proton conductivity of this invention, it is indispensable.

[0050]As a proton conductivity grant agent (C), what is called an acid compound that emits a proton is used. Here, as a kind of acid compound added as a proton conductivity grant agent, phosphoric acid, sulfuric acid, sulfonic acid, carboxylic acid, boric acid, heteropoly acid, those derivatives, etc. are mentioned. In this invention, two or more sorts of of these acid or its derivative may be used together. Also in these, it is preferred to use heteropoly acid. Here, heteropoly acid refers to inorganic oxo acid, and what has Keggin structure of tungstophosphoric acid, molybdophosphoric acid, tongue strike silicic acid, etc. and the Dawson structure also in it is used preferably.

[0051]These heteropoly acid has large molecular size enough, and elution of acid from a film is considerably controlled also under existence of water etc. Heteropoly acid has ion polarity and hydrogen bond power, and as mentioned above. Since it becomes possible to be held in a film by polar interaction with a silicon-oxygen bond, and to prevent elution of acid at the same time phase separation with a carbon atom content compound (B) happens efficiently and conductivity increases, In a proton conductive film used at an elevated temperature over a long period of time, it can use preferably especially. If acidity is large and molecular size and a size of polar interaction with a metal-oxygen bond are taken into consideration also in inorganic solid acid, tungstophosphoric acid, molybdophosphoric acid, and tongue strike silicic acid will be used especially preferably. In this invention, these heteropoly acid and other acid may be used together as a proton conductivity grant agent (C), and, in addition to this, two or more organic acid and inorganic acid may be used together.

[0052]As a proton conductive film of this invention was mentioned above, use as an essential ingredient a carbon atom content structure (B) and a proton conductivity grant agent (C) which carried out the covalent bond to the three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) and (A), but, among these — a proton conductivity grant agent (C) receives total quantity 100 weight section of a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) and a carbon atom content structure (B) — 10 - 300 weight-section **** — it is characterized by things. If a proton conductivity grant agent (C) is ten or less weight sections to total quantity 100 weight section of a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) and a carbon atom content structure (B), Since it becomes impossible for sufficient conductivity not to be expectable, to secure a film property on the other hand if more than 300 weight sections, and for a proton conductivity grant agent (C) to hold enough by three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) and a carbon atom content structure (B), loss out of a film of a proton conductivity grant agent (C) takes place.

[0053]Although a proton conductive film of this invention uses as an essential ingredient a carbon atom content structure (B) and a proton conductivity grant agent (C) which carried out the covalent bond to the three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) and (A), Other optional components, such as a reinforcing agent, a softening agent, a surface-active agent, a dispersing agent, a reaction accelerator, stabilizer, colorant, an antioxidant, inorganic matter, or an organic bulking agent, can be added within limits which do not spoil the purpose of this invention besides it.

[0054]A proton conductive film of this invention is producible with some manufacturing methods stated to the following 1-3, for example.

1) A carbon atom content structure constituent (D) which has a substituent (for example, hydrolytic silyl compound) which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) which consists of a silicon-oxygen bond one or more, The first process of preparing a mixture which mixed a proton conductivity grant agent (C), A substituent (for example, hydrolytic silyl compound) which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) which

consists of a silicon-oxygen bond included in the second process of producing it by a publicly known means, and produced material is hydrolyzed, what is called sol that forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) by a condensation reaction — a method of forming a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) by passing through the third process of performing a gel (sol-gel) reaction, and obtaining the target proton conductive film.

2) A substituent which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) which consists of a silicon-oxygen bond. After preparing the system of reaction containing a carbon atom content structure constituent (D) which has (for example, a hydrolytic silyl compound) and producing it by a publicly known means, by making a steam or water exist, sol — a method of obtaining the target proton conductive film by performing a gel (sol-gel) reaction, forming a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A), contacting a film produced by making it such, and a solution containing a proton conductivity grant agent (C), and introducing a proton conductivity grant agent (C) into a film.

3) a basis (for example, unsaturated bonds, such as a vinyl group,.) in which a carbon atom content compound (B) and a covalent bond are possible A three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) which consists of a silicon-oxygen bond which has a functional group in which covalent bonds, such as a hydroxyl group, an amino group, and an isocyanate group, are possible is formed in the shape of a film, How to obtain the target proton conductive film by impregnating this with a carbon atom content compound and a proton conductivity grant agent (C) which have a substituent reacted to a basis in which the above-mentioned covalent bond is possible, and making a covalent bond form in (A) and (B).

[0055]Although not limited for a process of this invention to the above-mentioned manufacturing method at all, said especially method of 1 is preferred from fields, such as simplicity of operation, reliability, and a manufacturing facility, also in these.

[0056]Next, in order to give a full account further about a manufacturing method of a proton conductive film of this invention, said method of 1 is explained along with order of each process. In a suitable manufacturing method of a proton conductivity grant agent of this invention, the first process of preparing a carbon atom content structure constituent (D) which has one or more hydrolytic silyl groups, and a mixture containing a proton conductivity grant agent (C) is included.

[0057]As a substituent which forms here a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) which consists of a silicon-oxygen bond, a hydrolytic silyl group is preferred. As a hydrolytic silyl group, for example Trimethoxysilane, triethoxysilane, Trialkoxysilane, such as a triisopropoxy silane and triphenoxysilane. Tri halogenation Silang, such as trichlorosilane, methyldiethoxysilane, Methyl dimethoxysilane, ethyldiethoxysilane, ethyl dimethoxysilane, Dialkoxy one or dihalogen-ized silyl groups, such as methyldi chlorosilicane and ethyldichlorosilane, Monoalkoxy ****, such as a dimethylethoxy silane, dimethyl methoxysilane, and dimethylchlorosilicane, can use a mono- halogenation silyl group or a hydroxy silyl group. Various compounds are marketed, it is easily and cheaply available, and these hydrolytic silyl group is easy to control a sol-gel reaction which forms a three-dimensional bridging body which consists of a silicon-oxygen bond.

[0058]Hydrolytic metallic compounds which give these other metallic oxides, such as titanium, a zirconium, and aluminum, in that case, For example, a carbon atom content compound containing substituents, such as a complex with an alkoxide (mono- ** JI, Tori) of titanium, a zirconium, and aluminum or an acetylacetone, may be added. As for hydrolytic metallic compounds other than these silicon, although there is no restriction in an addition, it is preferred to consider it as an addition not more than 50mol% from the ease of cost or reaction control to a hydrolytic silyl group.

[0059]A hydrolytic inorganic compound may be added as a precursor of a three-dimensional structure-of-cross-linkage object which becomes these from a metal-oxygen bond which does not have a carbon atom content compound (D) and combination. As such a hydrolytic inorganic compound, for example A tetraethoxysilane, A tetramethoxy silane, tetra-isopropoxysilane, tetra-n-butoxysilane, tetra-t-butoxysilane, Or alkoxy silicate, such as monoalkyl one of these and dialkyl, Phenyltriethoxysilane, halogenation Silang, tetraethoxytitanium, tetra-isopropoxy

titanium, tetra-n-butoxytitanium, tetra-t-butoxytitanium, Or alkoxy titanate containing crosslinking reaction speed-control group substitution products, such as monoalkyl one of these, a dialkyl object, and an acetylacetone, the oligomer, alkoxy zirconate, etc. are mentioned. As for an addition ratio of a carbon atom content structure constituent (D) and hydrolytic metallic compounds which do not have combination, it is desirable to use less than 30mol% to a carbon atom content structure constituent (D) which has one or more hydrolytic silyl groups. If it carries out more than 30mol%, phase separation structure of a carbon atom containing phase and a mineral phase becomes indefinite, and high proton conductivity cannot be demonstrated.

[0060]A hydrolytic silyl group is a precursor of a three-dimensional structure of cross-linkage object which consists of silicon-oxygen, and in order tougher and to obtain a film of proton conductivity, what has two hydrolytic silyl groups is used preferably. As for bridge construction after a sol-gel reaction, only just one is [a hydrolytic silyl group] insufficient, and since intensity of sufficient film is not obtained, and phase separation structure also collapses easily and conductivity is not securable, it is preferred to have two or more combination. Acquisition of material is difficult for what, on the other hand, has three or more combination, and since crosslinking density goes up, it becomes hard and pliability is spoiled, especially as a bonding number, 2 is preferred. However, as long as a hydrolytic silyl group fully has a carbon atom content compound (D) whose number is two, a carbon atom content compound which does not have a hydrolytic silyl group, a thing which has one hydrolytic silyl group, and a thing which has three or more hydrolytic silyl groups may be contained. Since a ratio of a carbon atom content structure constituent (D) which has two hydrolytic silyl groups is based also on chain length and structure of a carbon atom content compound of (D), it cannot generally be said, but it is usually not less than 50%.

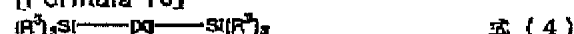
[0061]A proton conductive film of this invention showed proton conductivity which was excellent in heat resistance or endurance and was moreover excellent also in an elevated temperature, and also satisfies various physical properties, such as mechanical performance. Therefore, a carbon atom content structure constituent (D) which has two or more hydrolytic silyl groups, [whether a compound (E) which has two or more 3 organic-functions hydrolytic silyl groups, and every at least one or more compounds (F) which have two or more 2 organic-functions hydrolytic silyl groups are contained, and] Or a compound (G) which has both a 3 organic-functions hydrolytic silyl group and one or more 2 organic-functions hydrolytic silyl groups is contained.

[0062]The three-dimensional structure of cross linkage which consists of silicon-oxygen which consists of a 3 organic-functions hydrolytic silyl group can secure heat resistance and endurance by the precise meshes of a net, works effective also in phase separation with a carbon atom content structure portion, and also has elevated-temperature high conductivity. However, it also has the compactness, therefore mechanical weak point where it is weak hard. Although heat resistance and conductivity are sacrificed for some three-dimensional structure of cross linkage which consists of silicon-oxygen which consists of a 2 organic-functions hydrolytic silyl group on the other hand, it has the strong point in which various physical properties, such as mechanical performances, such as flexibility and pliability, are satisfied. If each is independent, it is difficult to conquer these weak points, but each fault is suppliable with doubling and having both. The mixing ratio of a compound (E) which has two or more these 3 organic-functions hydrolytic silyl groups, and a compound (F) which has two or more 2 organic-functions hydrolytic silyl groups is not limited especially as long as both are used together, but it is actually preferred. [of a rate of 1:99-99:1]

[0063]As a compound (E) which has the two or more above-mentioned 3 organic-functions hydrolytic silyl groups, a compound expressed with the following formula (4) is preferred.

[0064]

[Formula 16]



(R³ is either a methoxy group, an ethoxy basis, a phenoxy group or chlorine among a formula, and

X shows structure of a formula (1), a formula (2), or a formula (3) mentioned above.)

[0065] Here, as X which is a main skeleton portion, it may be hydrocarbon (structure shown by a formula (1) mentioned above) which consists only of a carbon atom and a hydrogen atom. A hydrocarbon material is preferred from a field of structure control as a main skeleton of a carbon atom content compound (D) which has a hydrolytic silyl group two from a field of stability to acid. The paraffin which has the chain structure of CH_2 as an example of the hydrocarbon main skeleton portion X. For example, ethane, propane, butane, pentane, hexane, heptane, A thing of straight chain shape, such as octane, nonane, Decan, an undecane, a dodecane, a tridecane, tetradecane, pentadecane, hexadecane, heptadecane, octadecane, nonadecane, and an eicosane, its isomer, or a branched thing is mentioned. From GERESUTO, in a compound of a formula (4) applicable to this, a nine or less-carbon atom thing is available, and a commercial item a thing of the number of carbon atoms beyond it, It can obtain by what is called a hydrosilylation reaction to which alpha of a straight chain hydrocarbon, omega-diene compound, and a compound that has Si-H combination are made to react under existence of a catalyst which consists of chloroplatinic acid etc.

[0066] As the main skeleton portion X, it may be the arylene structure (structure shown by a formula (2) mentioned above) of having an aromatic ring. In this case, it may have alkylene structure into a portion connected with a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A), and may couple directly with it ($m=0$). (although 1-10 are preferred as for m, 1-especially 6 are preferred) Here, replacement positions in particular to an aromatic ring may not have limitation, alt, meta, Para, and any may be sufficient as them, and a mixture may be sufficient as them. As an example of arylene structure, benzene, biphenyl, terphenyl, quarter phenyl. Or a naphthalene derivative, an anthracene derivative, a pyrene derivative, an acenaphthylene derivative, a fluorene derivative, a phenanthrene derivative, perylene derivatives, these substitution products, etc. are mentioned. A screw trimethoxysilyl object of a diethylbenzene skeleton can obtain a compound of a formula (4) applicable to this with a commercial item (GERESUTO), for example. Or same biphenylene skeleton body is compoundable by carrying out hydrosilyl addition of the triethoxysilane to divinylbiphenyl made from the NSC chemical industry. A hydrolytic silyl group can be directly connected with an aromatic ring by activating a precursor with the dihalogen-ized above-mentioned skeleton on a dianion object with a lithium reagent, and replacing chloro triethoxysilane.

[0067] As the main skeleton portion X, it may be organic siloxane structure (structure shown by a formula (3) mentioned above). In this case, it couples directly with a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) by siloxane bond both ends, or ($p=0$) alkylene structure is passed (although 1-10 are preferred as for p, 1-especially 6 are preferred). Here, although 2-20 are preferred as for several q of a siloxane chain, 6-10 are used especially preferably. If q increases more than 20, an effect of improvement in heat-resistant with a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) will decrease. Specifically, structures which repeat dimethylsiloxane, a diethyl siloxane, a JIFENIRURU siloxane, an ethylmethyl siloxane, a methylphenyl siloxane, and an ethylphenyl siloxane, or those BURROKU joining structures are mentioned. A thing of $q=10$ can be obtained for a compound of a formula (4) applicable to this from a Shin-etsu silicone company, for example.

[0068] As a compound (F) which has the two or more above-mentioned 2 organic-functions hydrolytic silyl groups, a compound expressed with the following formula (5) is preferred.

[0069]

[Formula 17]



(Among a formula, either a methoxy group, an ethoxy basis, a phenoxy group or chlorine and R^4 are either a methyl group, an ethyl group or a phenyl group, and, as for Y, R^3 shows the structure of a formula (1), a formula (2), or a formula (3) mentioned above.)

[0070] Here as the main skeleton portion Y, like a case of the 3 above-mentioned organic-functions compounds (E), Hydrocarbon which consists only of a carbon atom which is

represented with arylene structure expressed with alkylene structure or a formula (2) expressed with a formula (1), and a hydrogen atom, or organic siloxane structure expressed with a formula (3) is mentioned. An end diene compound in which these have Y skeleton, for example, and methyldiethoxysilane, Methyl dimethoxysilane, ethyldiethoxysilane, ethyl dimethoxysilane, It can obtain by carrying out the hydrosilylation reaction of the compound which has Si-H combination of dialkoxy one, such as methyldi chlorosilane and ethyldichlorosilane, or dihalogen-ized SHIRIRAN under a catalyst which consists of chloroplatinic acid etc.

[0071]A compound expressed with the following formula (6) to the above-mentioned intramolecular as a compound (G) which has both a 3 organic-functions hydrolytic silyl group and one or more 2 organic-functions hydrolytic silyl groups is preferred.

[0072]

[Formula 18]



(Among a formula, either a methoxy group, an ethoxy basis, a phenoxy group or chlorine and R^4 are either a methyl group, an ethyl group or a phenyl group, and, as for Y, R^3 shows the structure of a formula (1), a formula (2), or a formula (3) mentioned above.)

[0073]Here as the main skeleton portion Z, like a case of the above-mentioned (E) and (F),

Hydrocarbon which consists only of a carbon atom which is represented with arylene structure expressed with alkylene structure or a formula (2) expressed with a formula (1), and a hydrogen atom, or organic siloxane structure expressed with a formula (3) is mentioned, these — doria — with a compound with Z skeleton with a RUKOKISHIKISHI silyl group and a vinyl group.

Methyldiethoxysilane, methyl dimethoxysilane, ethyldiethoxysilane, It can obtain by carrying out the hydrosilylation reaction of the compound which has Si-H combination of dialkoxy one, such as ethyl dimethoxysilane, methyldi chlorosilane, and ethyldichlorosilane, or dihalogen-ized SHIRIRAN under a catalyst which consists of chloroplatinic acid etc. For example, octenyl triethoxy silyl (made by GERESUTO) can be obtained as such a starting material.

[0074]Although an above-mentioned thing is used about a proton conductivity grant agent (C), a suitable solvent may be used in the first process. As a solvent, although ether, such as alcohols, such as methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, and t-butanol, a tetrahydrofuran, and dioxane, is generally used, It is not limited to these, and it is [anything] good if usable to the dissolution of an organic substance, a metal alkoxide, etc., and mixing. Although there is no limitation in particular about a ratio of a solvent, concentration whose solids concentration is about 80-10wt% can usually use preferably. Various additive agents mentioned above may be added in the first process.

[0075]Subsequently, in the first process, a proton conductivity grant agent (C) is mixed with a carbon atom content structure constituent (D) which has one or more hydrolytic silyl groups, and a precursive solution (system of reaction containing a raw material mixture for film formation) is obtained. In order to mix after preparing separately a solution containing (D) and a solution containing (C), and to simplify a process, these raw materials may be mixed simultaneously. 10 - 300 weight section can use preferably the mixing ratio of a structure constituent (D) and a proton conductivity grant agent (C) which have one or more hydrolytic silyl groups to (D)100 weight section. Proton conductivity with the mixing ratio of (C) sufficient by less than ten weight sections is not acquired, but if more than 300 weight sections, a film will become weak or a proton conductivity grant agent (C) will drop out of a film.

[0076]In a suitable manufacturing method of a proton conductive film of this invention, the second process of making into the shape of a film a precursive solution obtained at the first process by publicly known methods, such as the cast and a coat, is included. If it is the method that a uniform film can be obtained as a method of making it into the shape of a film, there will be no limitation in particular. Although the membranous thickness can take arbitrary thickness among 1 mm from 10 micrometers, it is suitably determined from proton conductivity, the permeability of fuel, and a membranous mechanical strength. Although membranous thickness in particular is not limited, that whose dried thickness is 30-300 micrometers can usually use it

preferably.

[0077]In a suitable manufacturing method of a proton conductive film of this invention, what is called sol that hydrolyzes a substituent (for example, hydrolytic silyl compound) which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) which consists of a silicon-oxygen bond included in produced material, and forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) by a condensation reaction — the third process of performing a gel (sol-gel) reaction is included. In the third process, the target film can be obtained by passing through what is called a sol-gel process warmed at arbitrary temperature from a room temperature to about 300 °C. In the case of warming in the third process, publicly known methods, such as heating in the usual oven and application-of-pressure heating by autoclave, can be used.

[0078]In the case of the third process, in order to perform hydrolysis condensation efficiently, water (H) may be beforehand added to a precursor solution, and it may heat under a steam. If it is a range which a precursor solution does not separate when adding water (H), there will be no limitation in particular, but it is usually preferred that 0.1–50 mol adds in equivalent amount to a hydrolytic silyl group. Since a proton conductivity grant agent (C) has crystal water, crystal water of (C) can also usually be used for it, without daring to add water. On the other hand, it is preferred to carry out with not less than 60% of relative humidity, when carrying out under a steam, and it is preferred to carry out under saturated steam especially. Thus, if water (H) is added or it heats by a steam atmosphere, hydrolysis and condensation will take place efficiently and will serve as a more stable film to heat.

[0079]In order to accelerate generation of a three-dimensional structure-of-cross-linkage object in this case, acid, such as chloride, sulfuric acid, and phosphoric acid, may be beforehand added as a catalyst in the system of reaction. Since it is accelerated also by a base, a base catalyst of ammonia etc. may be used for the three-dimensional structure of cross linkage, for example, but if a base catalyst is used, its a possibility of reacting to a proton conductivity grant agent will be high, and acid will be preferably used for it. It is preferred to perform the third process at 100–300 °C, or to age at 100–300 °C after the third process (care of health). When using a proton conductive film of this invention at a not less than 100 °C elevated temperature, it is preferred to heat by temperature conditions more than service temperature. This heating may perform the third process at 100–300 °C as it is, may carry out sol-gel hardening of the third process over 2 hours or more at 5–40 °C, and may perform a process (100 °C – 300 °C) after that. A film pass may rinse the third process if needed from these firsts. As for water to be used, what does not contain metal ions, such as distilled water and ion exchange water, is preferred. After obtaining a film, it may irradiate with ultraviolet rays or an electron beam, and a bridge may be made to construct further.

[0080]Thus, an obtained proton conductive film is epoch-making organic inorganic composite membrane which shows proton conductivity which was excellent in heat resistance and endurance which do not look at an example to the former, and was moreover excellent also in an elevated temperature, and can be conveniently used as a film of a fuel cell. In order to consider it as a fuel cell using a proton conductive film of this invention, what is called a film-electrode conjugate that joined a catalyst support electrode to a film is produced. Although a manufacturing method in particular of this film-electrode conjugate is not limited, a method of carrying out heat pressing, a method of applying to a film and/or an electrode a constituent which has proton conductivity, etc. can be suitably used for it. And a proton conductive film of this invention does not remain in an electrolysis film of a polymer electrolyte fuel cell, but can be used for a chemical sensor, an ion-exchange membrane, etc.

[0081]

[Example]Hereafter, although this invention is explained based on an example, thereby, this invention is not limited at all. The proton conductive film produced by the example and the comparative example was evaluated in accordance with the appraisal method shown below.

[0082][Appraisal method]

(1) It bent to the film mechanical properties evaluation proton conductive film, organoleptics were carried out, and it evaluated in accordance with the following standard.

O — It bends and possible.

x — It bends and fractures that it is impossible and easily. Or membranous decomposition and fusion occur.

[0083](2) Carbon paste (Conducting Graphite Paint, LADORESEARCH INDUSTRIES, INC) was applied to both sides of a low-temperature proton conductivity evaluation proton conductive film, and it was made to stick with a platinum board. The electrochemistry impedance measurement device (the product made by SORATORON, 1260 type) was used for this platinum board, impedance measurement was carried out in the field with a frequency of 0.1 Hz – 100 kHz, and the proton conductivity of the ion-conductive film was evaluated. In the above-mentioned measurement, the sample was supported in the well-closed container insulated electrically, in a steam atmosphere (95 to 100%RH), changed cell temperature from a room temperature to 160 °C by the temperature controller, and measured proton conductivity at each temperature. As a central value, the measured value in RH, 60 °C, and 100%RH and 140 °C was shown 95%. In 140 °C measurement, it measured by pressurizing the inside of a measurement tub (5 atmospheres). [0084](3) The heat-resistant evaluation proton conductive film was heated under saturated steam and in 140 °C autoclave for 5 hours, the evaluation after heating follows the following standard — viewing — or it bent and carried out by organoleptics.

O — It bends and possible (flexible ****).

x — It bends and fractures that it is impossible and easily. Or membranous decomposition and fusion occur.

[Example 1]

(Composition of a 2 organic-functions precursor) To 11.0 g of 1,7-octadien (made by Wako Pure Chem), and the toluene solution of 26.9 g of diethoxymethylsilane (made by a Shin-etsu silicone company), Karstedt catalyst (refer to U.S. Pat. No. 3,775,452) solution 0.05mmol adjusted from divinyl tetramethyl disiloxane (made by GERESUTO) was mixed with chloroplatinic acid (made by Wako Pure Chem), and it agitated under a 30 °C nitrogen atmosphere one whole day and night. The obtained reaction mixture was refined by distillation and 1,8-bis(diethoxymethylsilyl)octane was obtained. The structure of the acquired output was checked by NMR.

(Production and film production of a mixture) 0.6 g of 1,8-bis(triethoxy silyl)octane (made by GERESUTO) dissolved 0.2 g of compound 1,8-bis(diethoxymethylsilyl)octane in the isopropyl alcohol 1.5g. Apart from this, 0.7 g of phosphotungstic acid and n hydrates (made by Wako Pure Chem) were dissolved in the isopropyl alcohol 1.5g. After combining these both and agitating them for several minutes, it flowed into a polystyrene petri dish (made by Yamamoto Seisakusho) 8.4 cm in inside diameter, and heated under 60 °C saturated steam at the room temperature (20 °C) for 10 hours for 15 hours, and the transparent film was obtained. A 60 °C stream washed before measurement for 2 hours. The evaluation result was shown in Table 1.

[0085][Example 2] 0.4 g of 1,8-bis(triethoxy silyl)octane (made by GERESUTO) mixed 0.4 g of compound 1,8-bis(diethoxymethylsilyl)octane, and 0.7 g of phosphotungstic acid and n hydrates (made by Wako Pure Chem) in the same procedure as Example 1, and the hardening layer was obtained. The evaluation result was shown in Table 1.

[0086][Example 3] 0.3 g of 1,8-bis(triethoxy silyl)octane (made by GERESUTO) mixed 0.5 g of compound 1,8-bis(diethoxymethylsilyl)octane, and 0.7 g of phosphotungstic acid and n hydrates (made by Wako Pure Chem) in the same procedure as Example 1, and the hardening layer was obtained. The evaluation result was shown in Table 1.

[0087][Comparative example 1] 0.8g of 1,8-bis(triethoxy silyl)octane (made by GERESUTO), and 0.7 g of phosphotungstic acid and n hydrates (made by Wako Pure Chem) were mixed in the same procedure as Example 1, and the hardening layer was obtained. The evaluation result was shown in Table 1.

[0088][Comparative example 2] 0.8 g of compound 1,8-bis(diethoxymethylsilyl)octane, and 0.7 g of phosphotungstic acid and n hydrates (made by Wako Pure Chem) were mixed in the same procedure as Example 1, and the hardening layer was obtained. The evaluation result was shown in Table 1.

[0089][Example 4]

(Composition of a 3 organic-functions 2 organic-functions compound precursor) To the toluene solution of 8.3 g of octenyl triethoxysilane (product made from GERESUTO), and 4.9 g of

diethoxymethylsilane (made by a Shin-etsu silicone company), Karstedt catalyst (refer to U.S. Pat. No. 3,775,452) solution 0.05mmol adjusted from divinyl tetramethyl disiloxane (made by GERESUTO) was mixed with chloroplatinic acid (made by Wako Pure Chem), and it agitated for one week under a 30 ** nitrogen atmosphere. The obtained reaction mixture was refined by distillation and 1-diethoxymethylsilyl 8-triethoxy silyl octane was obtained. The structure of the acquired output was checked by NMR.

(Production and film production of a mixture) 0.8 g of compound 1-diethoxymethylsilyl 8-triethoxy silyl octane, and 0.7 g of phosphotungstic acid and n hydrates (made by Wako Pure Chem) were mixed in the same procedure as Example 1, and the hardening layer was obtained. The evaluation result was shown in Table 1.

[0090][Comparative example 3]

(Composition of a monofunctional precursor) To 11.0 g of 1,7-octadien (made by Wako Pure Chem), and the toluene solution of 20.8 g of dimethylethoxy silanes (made by a Shin-etsu silicone company), Karstedt catalyst (refer to U.S. Pat. No. 3,775,452) solution 0.05mmol adjusted from divinyl tetramethyl disiloxane (made by GERESUTO) was mixed with chloroplatinic acid (made by Wako Pure Chem), and it agitated under a 30 ** nitrogen atmosphere one whole day and night. The obtained reaction mixture was refined by distillation and 1,8-bis(dimethylethoxy silyl)octane was obtained. The structure of the acquired output was checked by NMR.

(Production and film production of a mixture) Although 0.8 g of compound 1,8-bis(dimethylethoxy silyl)octane, and 0.7 g of phosphotungstic acid and n hydrates (made by Wako Pure Chem) were mixed in the same procedure as Example 1, a hardening reaction was not completed and a film was not able to be obtained. The evaluation result was shown in Table 1.

[0091][Comparative example 4] In Example 1, the film was obtained like Example 1 instead of 1,8-bis(triethoxy silyl)octane except having used octyl triethoxysilane. The film was very flexible. The evaluation result was shown in Table 1.

[0092][Comparative example 5] 0.8 g of bis(trimethoxysilyl ethyl)benzene (made by GERESUTO), and 0.7 g of phosphotungstic acid and n hydrates (made by Wako Pure Chem) were mixed in the same procedure as Example 1, and the hardening layer was obtained. The evaluation result was shown in Table 1.

[0093][Example 5]

(Composition of a 2 organic-functions precursor) To 13.0 g of m-divinylbenzene (made by Wako Pure Chem), and the toluene solution of 26.9 g of diethoxymethylsilane (made by a Shin-etsu silicone company), Karstedt catalyst (refer to U.S. Pat. No. 3,775,452) solution 0.05mmol adjusted from divinyl tetramethyl disiloxane (made by GERESUTO) was mixed with chloroplatinic acid (made by Wako Pure Chem), and it agitated under a 30 ** nitrogen atmosphere one whole day and night. The obtained reaction mixture was refined by distillation and 1,3-bis(diethoxymethylsilyl ethyl)benzene was obtained. The structure of the acquired output was checked by NMR.

(Production and film production of a mixture) 0.5 g of bis(trimethoxysilyl ethyl)benzene (made by GERESUTO), The compound 1,3-bis(diethoxymethylsilyl ethyl)benzene 0.3g, and 0.7 g of phosphotungstic acid and n hydrates (made by Wako Pure Chem) were mixed in the same procedure as Example 1, and the hardening layer was obtained. The evaluation result was shown in Table 1.

[0094][Example 6] 0.4 g of bis(trimethoxysilyl ethyl)benzene (made by GERESUTO), The compound 1,3-bis(diethoxymethylsilyl ethyl)benzene 0.4g, and 0.7 g of phosphotungstic acid and n hydrates (made by Wako Pure Chem) were mixed in the same procedure as Example 1, and the hardening layer was obtained. The evaluation result was shown in Table 1.

[0095][Comparative example 6] Although 0.3 g of bis(trimethoxysilyl ethyl)benzene (made by GERESUTO) mixed the compound 1,3-bis(diethoxymethylsilyl ethyl)benzene 0.5g, and 0.7 g of phosphotungstic acid and n hydrates (made by Wako Pure Chem) in the same procedure as Example 1. The hardened material was stuck to the petri dish and was not able to be taken out as a film. The evaluation result was shown in Table 1.

[0096][Comparative example 7] Although the compound 1,3-bis(diethoxymethylsilyl ethyl)benzene 0.8g, and 0.7 g of phosphotungstic acid and n hydrates (made by Wako Pure Chem) were

mixed in the same procedure as Example 1, the hardened material was stuck to the petri dish and was not able to be taken out as a film. The evaluation result was shown in Table 1.

[0097]

[Table 1]

	三官能炭素原子含有物質原料 (E)	二官能炭素原子含有物質原料 (F)	プロトン伝導性付与剤 (G)	水 (E)	断面 (1) 結晶性 可塑性	断面 (2) 80℃圧縮率 95MPa/(μm)	断面 (2) 110℃圧縮率 100MPa/(μm)	断面 (3) 140℃耐熱性	備考
実施例 1	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン 70%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン 30%	リンタンガスステン膜	結晶水のみ	○	2.0×10^{-1}	2.7×10^{-1}	○	
実施例 2	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン 50%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン 50%	リンタンガスステン膜	結晶水のみ	○	7.2×10^{-1}	2.7×10^{-1}	○	
実施例 3	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン 30%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン 70%	リンタンガスステン膜	結晶水のみ	○	2.4×10^{-1}	2.7×10^{-1}	○	
比較例 1	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン	なし	リンタンガスステン膜	結晶水のみ	×	0.4×10^{-1}	1.5×10^{-1}	○	脆く、割れやすい
比較例 2	なし	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン	リンタンガスステン膜	結晶水のみ	○	1.8×10^{-1}	測定不可	×	空膜大
実施例 4	1-(ジエトキシメチルシリル)-8-(トリエトキシシリル)オクタン	なし	リンタンガスステン膜	結晶水のみ	○	2.0×10^{-1}	2.1×10^{-1}	○	
比較例 3	1,8-ビス(ジメチルエトキシシリル)オクタン	なし	リンタンガスステン膜	結晶水のみ	—	測定不可	測定不可	—	硬化せず
比較例 4	オクタトリエトキシシリル	なし	リンタンガスステン膜	結晶水のみ	○	$< 10^{-1}$	未測定	—	
比較例 5	1,8-ビス(トリメトキシシリル)ジエチルベンゼン	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)ジエチルベンゼン 30%	リンタンガスステン膜	結晶水のみ	×	2.5×10^{-1}	2.0×10^{-1}	○	脆く、割れやすい
実施例 5	1,8-ビス(トリメトキシシリル)ジエチルベンゼン 70%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)ジエチルベンゼン 30%	リンタンガスステン膜	結晶水のみ	○	8.3×10^{-1}	1.8×10^{-1}	○	
実施例 6	1,8-ビス(トリメトキシシリル)ジエチルベンゼン 60%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)ジエチルベンゼン 50%	リンタンガスステン膜	結晶水のみ	○	4.1×10^{-1}	4.6×10^{-1}	○	
比較例 6	1,8-ビス(トリメトキシシリル)ジエチルベンゼン 30%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)ジエチルベンゼン 70%	リンタンガスステン膜	結晶水のみ	—	測定不可	測定不可	—	シャーレに固着
比較例 7	なし	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)ジエチルベンゼン 50%	リンタンガスステン膜	結晶水のみ	—	測定不可	測定不可	—	シャーレに固着

[0098] From the result of Table 1 so that clearly the proton conductive film (examples 1-6) of this invention. As an essential ingredient which constitutes a proton conductive film, the specific quality of a carbon atom inclusion (B), and by selecting the combination of the three-dimensional

structure-of-cross-linkage object (A) of the silicon-oxygen bond combined with it, and a proton conductivity grant agent (C). All showed the conductivity of the $10^{-3} - 10^{-2}$ S/cm stand, and were good also in evaluation [which / of the characteristic in an elevated temperature, and film mechanical properties]. On the other hand, when there were no two functional constituents (F), the film became weak firmly and the handling as a film became difficult like the comparative example 1 or the comparative example 4. Conductivity fell, and also it became a big film of the opening and, in the case of the [the comparative example 2 or the comparative example 5] without three functional constituents (E), the problem arose to GASUBARIA nature. Like [in the case of the comparative example 4], phase separation structure with a crosslinking group of a precursor stable in the thing of one end could not be secured, but conductivity also fell greatly. Still like [in the case of the comparative example 3], even if the crosslinking groups were both ends, when a silica part was monofunctional, sufficient structure of cross linkage was not able to be built. As mentioned above, in order to satisfy all of film mechanical properties like proton conductivity, heat resistance, and flexibility, it turns out that the both sides of 3 organic-functions ARUKOSHI xylan structure and 2 organic-functions ARUKOSHI xylan structure are simultaneously required.

[0099]

[Effect of the Invention] By selecting the combination of a specific carbon atom content structure (B), the three-dimensional structure-of-cross-linkage object (A) of the silicon-oxygen bond combined with it, and a proton conductivity grant agent (C), Sufficient heat resistance was able to be realized and it was able to obtain in the form where a proton conductivity grant agent and water were made to exist in a film, and mechanical various physical properties also had the good proton conductive film also in the elevated temperature. By using this proton conductive film, it is expectable to be able to raise the operating temperature of the polymers solid oxide fuel cell which attracts attention in recent years to not less than 100 **, and to, attain improvement in generation efficiency and reduction of the CO non-poison of a catalyst as a result. The deployment to the cogeneration system by heat utilization is also considered, and the improvement in operating temperature is connected to improvement in dramatic energy efficiency.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-309016

(P2002-309016A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	シメツト* (参考)
C 0 8 J 5/18	C F H	C 0 8 J 5/18	C F H 4 F 0 7 1
C 0 8 G 77/50		C 0 8 G 77/50	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 3 5
3/32		3/32	5 H 0 2 6
C 0 8 L 83/14		C 0 8 L 83/14	

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-115188(P2001-115188)

(22) 出願日 平成13年4月13日 (2001. 4. 13)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 本間 裕

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人 産業技術総合研究所 つくばセンター

内

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可撓性に富んだプロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐熱性及び耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示し、可撓性のような機械的性能といった諸物性を満足したプロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池の提供。

【解決手段】 ケイ素-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)、炭素原子含有構造体(B)およびプロトン伝導性付与剤(C)を含有するプロトン伝導性膜であって、(i)炭素原子含有構造体(B)は、56~30,000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもち、さらに、(ii)3次元架橋構造体(A)と炭素原子含有構造体(B)とは、共有結合により結合されていることを特徴とするプロトン伝導性膜、および、加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物(D)と、プロトン伝導性付与剤(C)とを含有する混合物を製造し、加水分解、縮合させる上記プロトン伝導性膜の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)、炭素原子含有構造体(B)およびプロトン伝導性付与剤(C)を含有するプロトン伝導性膜であって、(i)炭素原子含有構造体(B)は、56~30,000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもち、さらに、(ii)3次元架橋構造体(A)と炭素原子含有構造体(B)とは、共有結合により結合されていることを特徴とするプロトン伝導性膜。

【請求項2】 3次元架橋構造体(A)と炭素原子含有構造体(B)とは、2つ以上の結合を有することを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項3】 3次元架橋構造体(A)が、三官能アルコキシシラン構造と二官能アルコキシシラン構造の双方を同時に加水分解・縮合して形成されることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

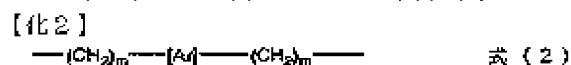
【請求項4】 炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、炭素と水素のみからなる炭化水素構造体であることを特徴とする請求項3に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項5】 炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、下記の式(1)で示される構造を有することを特徴とする請求項4に記載のプロトン伝導性膜。



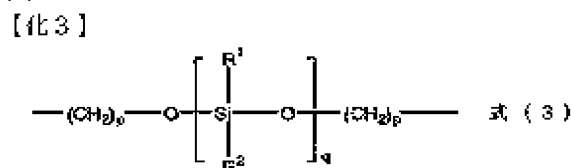
(式中、nは2~20の整数を示す。)

【請求項6】 炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、下記の式(2)で示される構造を有することを特徴とする請求項4に記載のプロトン伝導性膜。



(式中、mは0~10の整数、Arは炭素数6~30のアリーレン構造を示す。)

【請求項7】 炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、下記の式(3)で示される有機シロキサン構造を有することを特徴とする請求項3に記載のプロトン伝導性膜。



(式中、R¹、R²はそれぞれメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれか、pは0~20の整数、qは20以下の自然数を示す。)

【請求項8】 プロトン伝導性付与剤(C)は、ヘテロポリ酸であることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項9】 ヘテロポリ酸は、タングストリン酸、モ

リブドリン酸、またはタングスト珪酸のいずれかであることを特徴とする請求項8に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項10】 プロトン伝導性付与剤(C)が、3次元架橋構造体(A)および炭素原子含有構造体(B)の合計量100重量部に対して10~300重量部含むことを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項11】 加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物(D)と、プロトン伝導性付与剤(C)とを含有する混合物を調製する第1の工程

と、該調製された混合物を任意の手段で製膜する第2の工程と、該製膜された混合物に含まれる加水分解性シリル基を加水分解・縮合させることにより3次元架橋構造体(A)を形成する第3の工程とを含むことを特徴とする請求項1~10のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項12】 加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物(D)が、三官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(E)と二官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(F)とを少なくとも1つづつ以上含有することを特徴とする請求項11に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項13】 加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物(D)が、三官能加水分解性シリル基と二官能加水分解性シリル基を共に1つ以上有する化合物(G)を含有することを特徴とする請求項11に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項14】 三官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(E)が、下記の式(4)で表される化合物であることを特徴とする請求項12に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、R³はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれかであり、また、Xは上述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

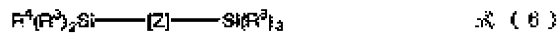
【請求項15】 二官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(F)が、下記の式(5)で表される化合物であることを特徴とする請求項12に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、R³はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれか、R⁴はメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれかであり、またYは上述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

【請求項16】 三官能加水分解性シリル基と二官能加水分解性シリル基を共に1つ以上有する化合物(G)が、下記の式(6)で表される化合物であることを特徴とする請求項13に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【化6】



(式中、 R^3 はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれか、 R^4 はメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれかであり、また、Zは上述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

【請求項17】 第3の工程を効率化させるために、あらかじめ第1の工程で混合物中に水(H)を含有させることを特徴とする請求項11に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項18】 第1～第3の工程に引き続いて、更に、100～300℃でエージングする工程を行うことを特徴とする請求項11に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項19】 請求項1～10のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜を用いてなる燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可撓性に富んだプロトン（水素イオン）伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池、さらに詳しくは、耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示し、可撓性のような機械的性能といった諸物性を満足するため、直接メタノール、メタンなどの燃料を供給する直接燃料型燃料電池に供することのできるプロトン伝導性膜、その製造方法、さらにはこれらプロトン伝導性膜を用いた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、燃料電池は、発電効率が高くかつ環境性に優れているため、社会的に大きな課題となっている環境問題やエネルギー問題の解決に貢献できる次世代の発電装置として注目されている。燃料電池は、一般に電解質の種類によりいくつかのタイプに分類されるが、この中でも固体高分子型燃料電池（以下、PEFCと略称する場合がある）は、他のいずれのタイプに比べても小型かつ高出力であり、小規模オンサイト型、移動体（例えば、車両のパワースource）用、携帯用等の燃料電池として次世代の主力とされている。このように、PEFCは、原理的には優れた長所を有しており、実用化に向けた開発が盛んに行われている。

【0003】ところで、このPEFCでは、通常、水素が燃料として用いられる。水素は、PEFCのアノード側に設置された触媒によりプロトン（水素イオン）と電子に分解される。このうち、電子は、外部に供給され、電気として使用され、PEFCのカソード側へと循環される。一方、プロトンは、プロトン伝導性膜（電解質膜）に供給され、プロトン伝導性膜を通じてカソード側へと移動する。カソード側では、プロトン、循環されてきた電子、および外部から導入される酸素が触媒により結合され、水が生じる。すなわち、PEFC単体で見れば、PEFCは、水素と酸素から水を作る際に電気を取り出す非常にクリーンなエネルギー源である。燃料電池に供給される水素は、何らかの方法（例えば、メタノール改質による水素抽出）で得た水素を使うのが通常であるが、直接、メタノールなどを燃料電池に導入し、触媒によりメタノール（通常水を併用する）からプロトンと電子を取り出す、直接燃料型燃料電池も盛んに検討されつつある。

【0004】ところで、プロトン伝導性膜は、アノードで生じたプロトンをカソード側に伝える役目を待つ。上記のとおり、このプロトンの移動は、電子の流れと協奏的に起こるものである。すなわち、PEFCにおいて、高い出力（すなわち高い電流密度）を得るためには、プロトン伝導を十分な量、高速に行う必要がある。このため、プロトン伝導性膜の性能がPEFCの性能を決定するキーマテリアルといっても過言ではない。さらに、プロトン伝導性膜は、プロトンを伝導するだけでなく、アノードとカソードの電気絶縁をする絶縁膜としての役割と、アノード側に供給される燃料がカソード側に漏れないようにする燃料バリア膜としての役割も併せ持つ。

【0005】現在、PEFCにおいて使用されている主なプロトン伝導性膜は、パーフルオロアルキレンを主骨格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にスルホン酸基、カルボン酸基等のイオン交換基を有するフッ素樹脂系膜である。このようなフッ素樹脂系膜としては、例えば、Nafion(R)膜(DuPont社、米国特許第4,330,654号)、Dow膜(DowChemical社、特開平4-366137号)、Aciplex(R)膜(旭化成工業(株)、特開平6-342665号)、Flemion(R)膜(旭硝子(株))等が知られている。

【0006】これらフッ素樹脂系膜は、130℃近辺にガラス転移温度(Tg)を有しているといわれ、この温度近辺より、いわゆるクリープ現象が起こるため、膜中のプロトン伝導構造が変化し、安定的なプロトン伝導性能が発揮できない。また、高温熱水下（たとえば100℃以上）では、現在使用されているような高分子側鎖にスルホン酸基、カルボン酸基等を配してプロトン伝導性付与剤としている場合には、スルホン酸基、カルボン酸基の脱離が起こり、プロトン伝導性能付与の効果をほとんど有さない水酸基と置換してしまう。このような理由により、現在使用されている安定的に長期使用可能な最高温度は、通常80℃とされている。

【0007】ところで、燃料電池は、その原理において化学反応を用いているため、高温で作動させる方がエネルギー効率は高くなる。すなわち、同じ出力を考えれば、高温で作動可能な装置の方が、より小型で軽量にすることができる。また、高温で作動させると、その熱をも利用することができるため、いわゆるコジェネレーション（熱電併給）が可能となり、トータルエネルギー効

率は飛躍的に向上する。このため、燃料電池の作動温度は、ある程度高い方がよいとされ、通常、100℃以上、特に120℃以上が好ましいとされている。

【0008】また、供給される水素が十分に精製されていないときには、アノード側に使用されている触媒が、燃料の不純物（例えば、一酸化炭素）により活性を失う場合（いわゆる触媒被毒）があり、PEFCの寿命を左右する大きな課題となっている。この触媒被毒に関しても、高温で燃料電池を作動させることができれば回避できることが知られており、この点からも燃料電池はより高温で作動させることが好ましいといえる。さらに、より高温での作動が可能となると、触媒自体も従来使用されている白金などの貴金属の純品を使用する必要がなく、種々金属の合金を使用することが可能となり、コストの面、あるいは資源の面からも非常に有利である。

【0009】さらに、直接燃料型燃料電池では、現在、燃料から直接、効率よくプロトンと電子を相出す種々の検討が行われているが、低温では困難であり、高温（たとえば150℃以上）では可能性があるとされている。

【0010】このように、種々の面からPEFCは、より高温で作動させることが好ましいとされているにもかかわらず、プロトン伝導性膜の耐熱性が前述の通り80℃までであるため、作動温度も80℃までに規制されているのが現状である。その上、燃料電池作動中に起こる反応は、発熱反応であり、作動させるとPEFC内の温度は自発的に上昇する。しかしながら、プロトン伝導性膜は、80℃程度までの耐熱性しか有しないため、80℃以上にならないようにPEFCを冷却する必要がある。冷却は、通常、水冷方式がとられ、PEFCのセパレータ部分にこのような冷却の工夫が入れられる。このような冷却手段をとると、PEFCが装置全体として大きく、重くなり、PEFCの本来の特徴である小型、軽量化という特徴を十分に生かすことができない。特に、作動限界温度が80℃とすると、冷却手段として最も簡易な水冷方式では、効果的な冷却が困難である。ここで、100℃以上の作動が可能であると、水の蒸発熱として効果的に冷却することができ、更に水を還流させることにより、冷却時に用いる水の量を劇的に低減できるため、装置の小型化、軽量化が達成できる。特に、車両のエネルギー源として用いる場合には、80℃で温度制御する場合と、100℃以上で温度制御する場合とを比較すれば、ラジエータ、冷却水の容量が大きく低減できることから、100℃以上で作動可能なPEFC、すなわち100℃以上の耐熱性があるプロトン伝導性膜が強く望まれている。

【0011】以上のように、発電効率、コジェネレーション効率、コスト・資源の面、冷却効率など、種々の面でPEFCの高温作動、すなわちプロトン伝導性膜の高温耐熱が望まれているにもかかわらず、十分なプロトン

伝導性と耐熱性、耐久性等の物理的・機械的特性を併せ持つプロトン伝導性膜は存在していない。

【0012】このような背景のもと、PEFCの運転温度を上昇させるために、これまで、種々の耐熱性、耐久性のあるプロトン伝導性材料が検討され、提案されている。代表的なものとしては、従来のフッ素系膜の代わりとなる耐熱性の芳香族系高分子材料があり、例えば、ポリベンズイミダゾール（特開平9-110982号）、ポリエーテルスルホン（特開平10-21943号、特開平10-45913号）、ポリエーテルエーテルケトン（特開平9-87510号）等が挙げられる。これらの芳香族系高分子材料は、高温時における構造変化が少ないという利点があるが、一方、芳香族に直接スルホン酸基、カルボン酸基などを導入したものが多く、この場合には、高温において顕著な脱スルホン、脱炭酸が起こる可能性が高く、高温作動膜としては好ましくない。

【0013】また、これらの芳香族系高分子材料は、フッ素樹脂系膜のように、イオンチャネル構造などをとらない場合が多く、その結果、水が存在すると膜全体が強く膨潤する傾向があり、この乾燥状態と湿潤状態での膜サイズの変化のため、膜-電極接合体の接合部に応力がかかり、膜と電極の接合部がはがれたり、膜が破れたりする可能性が高く、更に、膨潤による膜の強度低下で膜破損が起こる可能性があるという問題がある。さらに、芳香族傾向分子材料は、乾燥状態ではいずれも極めて剛直な高分子化合物であるため、膜-電極接合体形成の際、破損等の可能性が高いという問題がある。

【0014】一方、プロトン伝導性材料としては、次のような無機材料も提案されている。例えば、南らは、加水分解性シリル化合物中に種々の酸を添加することにより、プロトン伝導性の無機材料を得ている（Solid State Ionics 74（1994）、第105頁）。これらの無機材料は、高温でも安定的にプロトン伝導性を示すが、薄膜とした場合には割れやすく、取り扱いや膜-電極接合体作製が困難であるという問題がある。こうした問題を克服するために、例えばプロトン伝導性の無機材料を粉砕してエラストマーと混合する方法（特開平8-249923号）、スルホン酸基含有高分子と混合する方法（特開平10-69817号）等が試みられているが、これらの方法は、いずれもバインダーの高分子物質が無機架橋体とが混合されただけであるため、基本的な熱物性は高分子物質単独と大きな差がなく、高温領域では高分子物質の構造変化が起こり、安定的なプロトン伝導性を示さず、しかも多くの場合、プロトン伝導性も高くない。

【0015】以上のように、従来の固体高分子型燃料電池における問題点を改善するために、種々の電解質膜材料についての研究開発が行われてきたにもかかわらず、これまでのところ、高温（例えば100℃以上）で十分な耐久性を有し、可撓性のような機械的性能といった諸

10

20

30

40

50

物性を満足したプロトン伝導性膜は未だ存在しないのが現状であった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の固体高分子型燃料電池における問題点を解決するために、耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示し、可撓性のような機械的性能といった諸物性を満足したプロトン伝導性膜、その製造方法およびこれらプロトン伝導性膜を用いた燃料電池を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み、種々の電解質膜材料について鋭意研究を重ねたところ、膜を構成する必須成分として、特定の有機物質、それに結合したケイ素-酸素結合を有する3次元架橋構造体、およびプロトン伝導性付与剤の組合せを選定することにより、プロトン伝導性付与剤のネットワーク構造が形成され、その結果、従来に例を見ない耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示し、可撓性のような機械的性能といった諸物性を満足する固期的な有機無機複合膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】すなわち、本発明の第1の発明によれば、ケイ素-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)、炭素原子含有構造体(B)およびプロトン伝導性付与剤

(C)を含有するプロトン伝導性膜であって、(i)炭素原子含有構造体(B)は、56~30、000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもち、さらに、(ii)3次元架橋構造体(A)と炭素原子含有構造体(B)とは、共有結合により結合されていることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0019】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、3次元架橋構造体(A)と炭素原子含有構造体(B)とは、2つ以上の結合を有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0020】また、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、3次元架橋構造体(A)が、三官能アルコキシラン構造と二官能アルコキシラン構造の双方を同時に加水分解・縮合して形成されることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0021】また、本発明の第4の発明によれば、第3の発明において、炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、炭素と水素のみからなる炭化水素構造体であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0022】また、本発明の第5の発明によれば、第4の発明において、炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、下記の式(1)で示される構造を有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【化7】



式(1)

(式中、nは2~20の整数を示す。)

【0023】また、本発明の第6の発明によれば、第4の発明において、炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、下記の式(2)で示される構造を有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【化8】

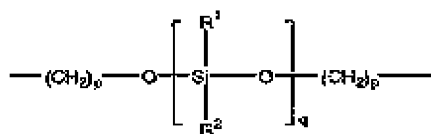


式(2)

(式中、mは0~10の整数、Arは炭素数6~30のアリーレン構造を示す。)

【0024】また、本発明の第7の発明によれば、第3の発明において、炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、下記の式(3)で示される有機シロキサン構造を有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【化9】



式(3)

(式中、R¹、R²はそれぞれメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれか、pは0~20の整数、qは20以下の自然数を示す。)

【0025】また、本発明の第8の発明によれば、第1の発明において、プロトン伝導性付与剤(C)は、ヘテロポリ酸であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0026】また、本発明の第9の発明によれば、第8の発明において、ヘテロポリ酸は、タングストリン酸、モリブドリン酸、またはタングスト珪酸のいずれかであることを特徴とする請求項8に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

【0027】また、本発明の第10の発明によれば、第1の発明において、プロトン伝導性付与剤(C)が、3次元架橋構造体(A)および炭素原子含有構造体(B)の合計量100重量部に対して10~300重量部含むことを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

【0028】一方、本発明の第11の発明によれば、加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物(D)と、プロトン伝導性付与剤(C)とを含有する混合物を調製する第1の工程と、該調製された混合物を任意の手段で製膜する第2の工程と、該製膜された混合物に含まれる加水分解性シリル基を加水分解・縮合させることにより3次元架橋構造体(A)を形成する第3の工程とを含むことを特徴とする、第1~10の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0029】また、本発明の第12の発明によれば、第

11の発明において、加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物(D)が、三官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(E)と二官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(F)とを少なくとも1つずつ以上含有することを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0030】また、本発明の第13の発明によれば、第11の発明において、加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物(D)が、三官能加水分解性シリル基と二官能加水分解性シリル基を共に1つ以上有する化合物(G)を含有することを特徴とする請求項11に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0031】また、本発明の第14の発明によれば、第12の発明において、三官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(E)が、下記の式(4)で表される化合物であることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 R^3 はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれかであり、また、Xは上述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

【0032】また、本発明の第15の発明によれば、第12の発明において、二官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(F)が、下記の式(5)で表される化合物であることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 R^3 はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれか、 R^4 はメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれかであり、またYは上述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

【0033】また、本発明の第16の発明によれば、第13の発明において、三官能加水分解性シリル基と二官能加水分解性シリル基を共に1つ以上有する化合物(G)が、下記の式(6)で表される化合物であることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 R^3 はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれか、 R^4 はメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれかであり、また、Zは上述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

【0034】また、本発明の第17の発明によれば、第11の発明において、第3の工程を効率化させるために、あらかじめ第1の工程で混合物中に水(H)を含有させることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が

提供される。

【0035】また、本発明の第18の発明によれば、第11の発明において、第1～第3の工程に引き続いて、更に、100～300℃でエージングする工程を行うことを特徴とする請求項11に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0036】さらに、本発明の第19の発明によれば、第1～10の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜を用いてなる燃料電池が提供される。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0038】本発明のプロトン伝導性膜は、膜を構成する必須成分として、3次元架橋構造体(A)、(A)と共有結合した炭素原子含有構造体(B)、およびプロトン伝導性付与剤(C)を含有することを特徴とする。

【0039】そこで、上記(A)～(C)について順次詳記するが、説明の都合上、まず、炭素原子含有構造体(B)について説明すると、炭素原子含有構造体(B)は、3次元架橋構造体(A)と1つ以上の共有結合を有していることが必要である。ここで、もし、全く結合を有していないと、これらの炭化水素化合物は、ガス状、液体状、あるいは高温で溶解するパラフィン状などであり、高温で使用するプロトン伝導性膜として成り立たない。また(A)との結合が1つだけでは、架橋が不十分であり、十分な膜の強度は得られず、その上、相分離構造も容易に崩れるため、2つ以上の結合を有していることが好ましい。一方、3つ以上の結合を有しているものは、材料の入手が困難であり、また、架橋密度が上がり硬くなり、柔軟性が損なわれるため、結合数としては2が好ましい。

【0040】ただし、(A)との結合が2つ以上の(B)を十分に有している場合には、膜の柔軟性と伝導安定性が確保できれば、(A)と結合していない炭素原子含有物、(A)と1結合しているもの、あるいは3つ以上結合しているものを含有していてもよい。その際、(A)との結合数が2である(B)の最低含有量は、(B)の分子鎖長にもよるため一概にいけないが、通常、50%以上である。

【0041】(A)と(B)との結合数が2で、主骨格部分として飽和炭化水素を用いた場合には、次の式(1)や式(2)に代表される化合物が好ましい。さらに、膜の諸物性を満たす構造として、次の式(3)で表される有機シロキサンも挙げられる。

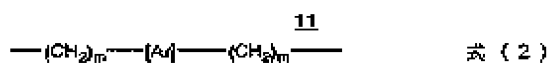
【0042】



(式中、nは2～20の整数を示す。)

【0043】

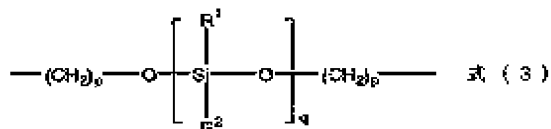
【化14】



(式中、 m は0～10の整数、 Ar は炭素数6～30のアリーレン構造を示す。)

【0044】

【化15】



(式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれか、 p は0～20の整数、 q は20以下の自然数を示す。)

【0045】上記式(1)の化合物は、メチレン鎖の両端で3次元架橋構造体(A)と結合している。ここで、メチレン鎖の数 n は、2～20が好ましいが、4～14が特に好ましく用いられる。 n が1では膜がもろくなり、一方、20より多くなると3次元架橋構造体(A)による耐熱性向上の効果が減少する。一方、(A)と(B)との結合数が2で、主骨格部分として不飽和炭化水素を用いた場合には式(2)に代表される化合物が好ましい。具体例としては、 CH_2 の連鎖構造を持つパラフィン類、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサンなど、直鎖状のもの、その異性体あるいは分岐したもの等が挙げられる。

【0046】また、上記式(2)の化合物は、芳香環を含有するアリーレン構造を有し、3次元架橋構造体

(A)と連結する部分にはアルキレン構造を有していてもよい(m は1～10が好ましいが、1～6が特に好ましい)、直接結合してもよい($m=0$)。ここで、芳香環に対する置換位置は、特に限定が無く、オルト、メタ、パラ、いずれでも良く、複合体でもかまわない。アリーレン構造の具体例としては、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、クオーターフェニル、あるいはナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、アセナフチレン誘導体、フルオレン誘導体、フェナントレン誘導体、ペリレン誘導体およびこれらの置換体などが挙げられる。

【0047】さらに、炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分の代表例としては、上記式(3)の化合物が挙げられ、該化合物では、シロキサン結合両末端で3次元架橋構造体(A)と直接結合しているか($p=0$)、アルキレン構造を介して結合している(p は1～10が好ましいが、1～6が特に好ましい)。ここで、シロキサン鎖の数 q は、2～20が好ましいが、6～10が特に好ましく用いられる。 q は20より多くなると、3次元架

橋構造体(A)による耐熱性向上の効果が減少する。具体的には、ジメチルシロキサン、ジエチルシロキサン、ジフェニルシロキサン、エチルメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、エチルフェニルシロキサンを繰り返す構造体、もしくはそれらのブロック連結構造体が挙げられる。

【0048】この炭素原子含有構造体(B)は、プロトン伝導性膜に適度な柔軟性を与え、膜単独での取り扱いや膜-電極接合体の作成を容易にする目的で使用される。それと同時に、プロトン伝導性付与剤(C)との相溶性を調整することにより、(B)が島、(C)が海となる海島状の相分離構造をとらせ、高い伝導度を実現する。前者のためには、(B)の分子鎖長により架橋密度が調整されるため、(B)は適度な長さを有することが好ましい。ここで言う適度な長さは、分子鎖の分岐、結合の屈曲性、環構造の有無などに左右されるため、限定できないが、炭素-炭素メチレン鎖結合の場合には1～50程度が好ましく、特に4～20の結合が好ましい。炭素結合が1～3程度の場合には、使用可能ではあるが、膜となり、一方、長すぎるとイオン伝導経路をふさいでしまうため、伝導度が低下し、好ましくない。

【0049】次に、プロトン伝導性付与剤(C)について説明すると、本発明のプロトン伝導性付与剤(C)は、プロトン伝導性膜中のプロトン濃度を上昇させる役目を担うものであるが、プロトン伝導性がプロトンの濃度とプロトンを伝達する媒体(通常は、別途に供給される水)の濃度に比例することからみて、プロトン濃度の上昇は、本発明の高プロトン伝導性を実現する上で必須である。

【0050】プロトン伝導性付与剤(C)としては、プロトンを放出するいわゆる酸化合物が用いられる。ここで、プロトン伝導性付与剤として加える酸化合物の種類としては、リン酸、硫酸、スルホン酸、カルボン酸、ホウ酸、ヘテロポリ酸、及びそれらの誘導体等が挙げられる。本発明においては、これらの酸又はその誘導体を2種以上併用してもよい。これらの中でも、ヘテロポリ酸を用いることが好ましい。ここで、ヘテロポリ酸とは、無機オキソ酸を指し、その中でも、タングストリン酸、モリブドリン酸、タングスト珪酸等のケギン構造、ドーソン構造を有するものが好ましく用いられる。

【0051】これらのヘテロポリ酸は、分子サイズが十分に大きく、水等の存在下でも膜からの酸の溶出がかなり抑制される。さらに、ヘテロポリ酸は、イオン電性、水素結合を持ち、前述のように、炭素原子含有化合物(B)との相分離が効率的に起こり、伝導度が高まると同時に、ケイ素-酸素結合との極性相互作用により膜中に保持されて、酸の溶出を防ぐことも可能となるため、長期にわたって高温で使用されるプロトン伝導性膜においては特に好ましく用いることができる。無機固体酸の中でも、酸性度が大きく、分子サイズや金属-酸素結合

との極性相互作用の大きさを勘案すると、タンゲストリン酸、モリブドリン酸、タンゲスト珪酸が特に好ましく用いられる。本発明においては、プロトン伝導性付与剤（C）として、これらヘテロポリ酸と他の酸を併用してもよく、また、その他複数の有機酸や無機酸を併用してもよい。

【0052】本発明のプロトン伝導性膜は、前述したように、3次元架橋構造体（A）、（A）と共有結合した炭素原子含有構造体（B）、プロトン伝導性付与剤

（C）を必須成分とするが、このうち、プロトン伝導性付与剤（C）は、3次元架橋構造体（A）および炭素原子含有構造体（B）の合計量100重量部に対して10～300重量部を含むことを特徴とする。プロトン伝導性付与剤（C）が3次元架橋構造体（A）および炭素原子含有構造体（B）の合計量100重量部に対して10重量部以下であると、十分な伝導度は期待できず、一方、300重量部よりも多ければ膜物性が確保できず、また、プロトン伝導性付与剤（C）が、3次元架橋構造体（A）および炭素原子含有構造体（B）により十分保持できなくなるため、プロトン伝導性付与剤（C）の膜外への散逸が起こる。

【0053】本発明のプロトン伝導性膜は、3次元架橋構造体（A）、（A）と共有結合した炭素原子含有構造体（B）、プロトン伝導性付与剤（C）を必須成分とするが、その外に、本発明の目的を損なわない範囲内で、増強剤、柔軟化剤、界面活性剤、分散剤、反応促進剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、無機又は有機充填剤などの他の任意成分を添加することができる。

【0054】本発明のプロトン伝導性膜は、例えば、次の1）～3）に述べる幾つかの製造方法により作製することができる。

1）ケイ素－酸素結合からなる3次元架橋構造体（A）を形成する置換基（例えば、加水分解性シリル化合物）を1以上有する炭素原子含有構造体組成物（D）と、プロトン伝導性付与剤（C）を混合した混合物を調製する第一の工程、それを公知の手段で製膜する第二の工程、製膜された材料に含まれるケイ素－酸素結合からなる3次元架橋構造体（A）を形成する置換基（例えば加水分解性シリル化合物）を加水分解、縮合反応により3次元架橋構造体（A）を形成する、いわゆるゾルゲル（sol-gel）反応を行う第三の工程を経ることで3次元架橋構造体（A）を形成し、目的とするプロトン伝導性膜を得る方法。

2）ケイ素－酸素結合からなる3次元架橋構造体（A）を形成する置換基（例えば、加水分解性シリル化合物）を有する炭素原子含有構造体組成物（D）を含む反応系を調製し、それを公知の手段で製膜した後、水蒸気または水を存在させることにより、ゾルゲル（sol-gel）反応を行い3次元架橋構造体（A）を形成し、そのようにして得られた膜と、プロトン伝導性付与剤（C）

を含む溶液とを接触させ、膜中にプロトン伝導性付与剤（C）を導入することにより、目的とするプロトン伝導性膜を得る方法。

3）炭素原子含有化合物（B）と共有結合可能な基（例えば、ビニル基等の不飽和結合、水酸基、アミノ基、イソシアネート基などの共有結合可能な官能基）を有するケイ素－酸素結合からなる3次元架橋構造体（A）を膜状に形成、これに上記共有結合可能な基と反応する置換基を有する炭素原子含有化合物及びプロトン伝導性付与剤（C）を含浸させ、（A）と（B）に共有結合を形成させることにより、目的とするプロトン伝導性膜を得る方法。

【0055】本発明の製法については、上記製造方法に何ら限定されるものではないが、これらの中でも、操作の簡便さ、信頼性、製造設備等の面から、特に前記1）の方法が好ましい。

【0056】次に、本発明のプロトン伝導性膜の製造方法についてさらに詳記するため、前記1）の方法を各工程の順に沿って説明する。本発明のプロトン伝導性付与剤の好適な製造方法においては、加水分解性シリル基を1つ以上有する炭素原子含有構造体組成物（D）と、プロトン伝導性付与剤（C）とを含有する混合物を調製する第一の工程を含む。

【0057】ここで、ケイ素－酸素結合からなる3次元架橋構造体（A）を形成する置換基としては、加水分解性シリル基が好ましい。加水分解性シリル基としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリフェノキシシランなどのトリアルコキシシラン類、トリクロロシラン等のトリハロゲン化シラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシラン、エチルジメトキシシラン、メチルジクロロシラン、エチルジクロロシランなどのジアルコキシまたはジハロゲン化シリル基、ジメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルクロロシランなどのモノアルコキシまたはモノハロゲン化シリル基、あるいは、ヒドロキシシリル基などを用いることができる。これら加水分解性シリル基は、種々の化合物が市販されており、容易にかつ安価に入手可能であり、ケイ素－酸素結合からなる3次元架橋体を形成するsol-gel反応を制御することも容易である。

【0058】また、その際、これらにチタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの他の金属酸化物を与える加水分解性金属化合物、例えば、チタン、ジルコニウム、アルミニウムの（モノ、ジ、トリ）アルコキシド、あるいは、アセチルアセトンなどの錯体などの置換基を含む炭素原子含有化合物を加えても良い。これらケイ素以外の加水分解性金属化合物は、添加量に制限はないが、コストや反応制御の容易性から、加水分解性シリル基に対して50m o l %以下の添加量とすることが好ましい。

【0059】さらに、これらに、炭素原子含有化合物（D）と結合を有しない、金属-酸素結合からなる3次元架橋構造体の前駆体として、加水分解性無機化合物を加えても良い。こうした加水分解性無機化合物としては、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-i-ブトキシシラン、又は、これらのモノアルキル、ジアルキル等のアルコキシシリケート、フェニルトリエトキシシラン、ハロゲン化シラン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-i-ブトキシチタン、又は、これらのモノアルキル、ジアルキル体、アセチルアセトン等の架橋反応速度制御基置換体を含むアルコキシチタネートやそのオリゴマー、及びアルコキシジルコネート等が挙げられる。炭素原子含有構造体組成物（D）と結合を有しない加水分解性金属化合物の添加比率は、加水分解性シリル基を1つ以上有する炭素原子含有構造体組成物（D）に対して、30mol%以下とすることが望ましい。30mol%以上になると、炭素原子含有相と無機相の相分離構造が不明瞭になり、高いプロトン伝導性が発揮できない。

【0060】加水分解性シリル基は、ケイ素-酸素からなる3次元架橋構造体の前駆体であり、より強靱かつプロトン伝導性の膜を得るためには、加水分解性シリル基を2つ有するものが好ましく用いられる。加水分解性シリル基が1つだけではs-o-l-g-e-l反応の後の架橋が不十分であり、十分な膜の強度は得られず、また相分離構造も容易に崩れるために伝導度が確保できないので、2つ以上の結合を有していることが好ましい。一方、3つ以上の結合を有しているものは、材料の入手が困難であり、また、架橋密度が上がり硬くなり、柔軟性が損なわれるため、結合数としては2が特に好ましい。ただし、加水分解性シリル基が2つである炭素原子含有化合物（D）を十分に有していれば、加水分解性シリル基を有さない炭素原子含有化合物、加水分解性シリル基を1つ有するもの、加水分解性シリル基を3つ以上有しているものを含むいてもよい。加水分解性シリル基を2つ有している炭素原子含有構造体組成物（D）の比率は、（D）の炭素原子含有化合物の分子鎖長や構造にもよるため一概にいえませんが、通常、50%以上である。

【0061】さらに、本発明のプロトン伝導性膜は、耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示した上に、機械的性能等の諸物性を満足させる。そのため、加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物（D）が、三官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物（E）と二官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物（F）とを少なくとも1つづつ以上含有するか、もしくは三官能加水分解性シリル基と二官能加水分解性シリル基を共に1つ以上有する化合物（G）を含有することを特徴とする。

【0062】三官能加水分解性シリル基からなるケイ素-酸素からなる3次元架橋構造は、その緻密な網目により耐熱性や耐久性を確保でき、炭素原子含有構造体部分との相分離にも有効に働いて高温高伝導性も兼ね備える。しかしながら、その緻密性ゆえに硬質で脆いという機械的な弱点も合わせ持つ。一方、二官能加水分解性シリル基からなるケイ素-酸素からなる3次元架橋構造は、多少耐熱性や伝導度を犠牲にするものの、可撓性、柔軟性といった機械的性能等の諸物性を満足させる長所がある。それぞれが単独では、これら弱点を克服することとは困難であるが、両者を合わせもつことで、それぞれの欠点を補うことができる。これら三官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物（E）と二官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物（F）との混合比率は、両者を併用する限り特に限定されないが、現実的には1：99～99：1の割合が好ましい。

【0063】上記の三官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物（E）としては、次の式（4）で表される化合物が好適である。

【0064】

【化16】



（式中、 R^3 はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれかであり、また、Xは前述した式（1）、式（2）または式（3）の構造を示す。）

【0065】ここで、主骨格部分であるXとしては、炭素原子と水素原子のみからなる炭化水素（前述した式（1）で示される構造）であってもよい。炭化水素材料は、構造制御の面から、また、酸に対する安定性の面から、加水分解性シリル基を2有する炭素原子含有化合物（D）の主骨格として好ましい。炭化水素主骨格部分Xの具体例としては、C_nH_{2n+2}の連鎖構造を持つパラフィン類、例えば、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサンなど、直鎖状のもの、その異性体あるいは分岐したもの等が挙げられる。これに該当する式（4）の化合物は、市販品が例えばゲレスト社から炭素原子9以下のものは入手可能であり、それ以上の炭素原子数のものは、直鎖状炭化水素の α 、 ω -ジエン化合物と、S₂-H結合を有する化合物とを、塩化白金酸等からなる触媒の存在下で反応させる、いわゆるヒドロシリル化反応により得ることができる。

【0066】また、主骨格部分Xとしては、芳香環を有するアリーレン構造（前述した式（2）で示される構造）であってもよく、この場合、3次元架橋構造体（A）と連結する部分にはアルキレン構造を有していてもよい（mは1～10が好ましいが、1～6が特に好ましい）、直接結合してもよい（m=0）。ここで、芳

香環に対する置換位置は、特に限定がなく、オルト、メタ、パラ、いずれでも良く、混合体でもかまわない。アリーレン構造の具体例としては、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、クォーターフェニルあるいは、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、アセナフチレン誘導体、フルオレン誘導体、フェナントレン誘導体、ペリレン誘導体およびこれらの置換体などが挙げられる。これに該当する式(4)の化合物は、例えば、ジエチルベンゼン骨格のビストリメトキシシリル体が市販品(ゲレスト社)で入手できる。あるいは新日鐵化学工業製のジビニルビフェニルにトリエトキシシランをヒドロシリル付加することにより同様のビフェニレン骨格体を合成できる。またジハロゲン化した上記骨格をもつ前駆体をリチウム試薬によりジアニオン体に活性化し、クロロトリエトキシシランを置換することにより、芳香環に直接加水分解性シリル基を連結することができる。

【0067】さらに、主骨格部分Xとしては、有機シロキサン構造(前述した式(3)で示される構造)であってもよく、この場合、シロキサン結合両末端で3次元架橋構造体(A)と直接結合しているか(p=0)、アルキレン構造を介している(pは1~10が好ましいが、1~6が特に好ましい)。ここで、シロキサン鎖の数qは、2~20が好ましいが、6~10が特に好ましく用いられる。qは20より多くなると3次元架橋構造体(A)による耐熱性向上の効果が減少する。具体的には、ジメチルシロキサン、ジエチルシロキサン、ジフェニルシロキサン、エチルメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、エチルフェニルシロキサンを繰り返す構造、もしくはそれらのブロック連結構造が挙げられる。これに該当する式(4)の化合物は、例えば、q=10のものが信越シリコン社より入手が可能である。

【0068】上記の二官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(F)としては、次の式(5)で表される化合物が好適である。

【0069】

【化17】



(式中、R³はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれか、R⁴はメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれかであり、また、Yは前述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

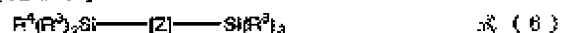
【0070】ここで、その主骨格部分Yとしては、前述の三官能化合物(E)の場合と同様、式(1)で表されるアルキレン構造もしくは式(2)で表されるアリーレン構造で代表されるような炭素原子と水素原子のみからなる炭化水素、または式(3)で表される有機シロキサン構造が挙げられる。これらは、例えば、Y骨格をもつ末端ジエン化合物と、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシラン、エチルジ

メトキシシラン、メチルジクロロシラン、エチルジクロロシランなどのジアルコキシまたはジハロゲン化シリラン等のSi-H結合を有する化合物とを、塩化白金酸等からなる触媒下にヒドロシリル化反応することにより得ることができる。

【0071】また、上記の分子内に三官能加水分解性シリル基と二官能加水分解性シリル基を共に1つ以上有する化合物(G)としては、次の式(6)で表される化合物が好適である。

【0072】

【化18】



(式中、R³はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれか、R⁴はメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれかであり、また、Yは前述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

【0073】ここで、その主骨格部分Zとしては、前述の(E)や(F)の場合と同様、式(1)で表されるアルキレン構造もしくは式(2)で表されるアリーレン構造で代表されるような炭素原子と水素原子のみからなる炭化水素、または式(3)で表される有機シロキサン構造が挙げられる。これらは、例えば、トリアルコキシシリル基とビニル基をもつZ骨格を持つ化合物と、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシラン、エチルジメトキシシラン、メチルジクロロシラン、エチルジクロロシランなどのジアルコキシまたはジハロゲン化シリラン等のSi-H結合を有する化合物とを、塩化白金酸等からなる触媒下にヒドロシリル化反応することにより得ることができる。例えば、このような出発原料としてオクタニルトリエトキシシリル(ゲレスト社製)が入手できる。

【0074】プロトン伝導性付与剤(C)については、上述のものを使用するが、第一の工程では、適当な溶媒を用いてもよい。溶媒としては、一般的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が使用されるが、これらに限定されるものではなく、有機物質や金属アルコキシド等の溶解、混合に使用可能なものであれば何でもよい。溶媒の比率については、特に限定はないが、通常、固形分濃度が80~100wt%程度の濃度が好ましく用いることができる。また、第一の工程において、前述した種々の添加剤を加えてもよい。

【0075】次いで、第一の工程では、プロトン伝導性付与剤(C)を1つ以上の加水分解性シリル基を有する炭素原子含有構造体組成物(D)と混合し、前駆溶液(膜形成用原料混合物を含む反応系)を得る。なお、(D)を含む溶液と(C)を含む溶液を別途調製した後、に混合しても良いし、工程を簡略化するため、これらの原料を同時に混合してもよい。1つ以上の加水分解性シ

リル基を有する構造体組成物(D)とプロトン伝導性付与剤(C)との混合比率は、(D)100重量部に対して、(C)10~300重量部が好ましく用いることができる。(C)の混合比率が10重量部未満では十分なプロトン伝導性は得られず、300重量部より多ければ、膜がもろくなったり、プロトン伝導性付与剤(C)が膜から脱落したりする。

【0076】本発明のプロトン伝導性膜の好適な製造方法においては、第一の工程で得られた前駆体溶液を、キャスト、コート等の公知の方法により膜状とする第二の工程を含む。膜状にする方法としては、均一な膜を得ることができる方法であれば、特に限定はない。膜の厚みは、10 μ mから1mmの間で任意の厚みをとることができるが、プロトン伝導性と燃料の透過性、膜の機械的強度から、適宜決定される。膜の厚みは、特に限定されないが、通常、乾燥厚みが30~300 μ mのものが好ましく用いることができる。

【0077】本発明のプロトン伝導性膜の好適な製造方法においては、製膜された材料に含まれるケイ素-酸素結合からなる3次元架橋構造体(A)を形成する置換基(例えば、加水分解性シリル化合物)を加水分解、縮合反応により3次元架橋構造体(A)を形成する、いわゆるゾルゲル(sol-gel)反応を行う第三の工程を含む。第三の工程では、室温から300℃程度までの任意の温度で加温するいわゆるsol-gelプロセスを経ることにより、目的とする膜を得ることができる。第三の工程における加温の際には、通常のオープンによる加熱、オートクレーブによる加圧加熱等、公知の方法が使用できる。

【0078】また、第三の工程の際には、加水分解・縮合を効率的に行うため、あらかじめ前駆体溶液に水

(H)を加えても良いし、水蒸気下で加熱をしても良い。水(H)を加える場合には、前駆体溶液が分層などしない範囲であれば、特に限定はないが、通常、加水分解性シリル基に対して0.1~50mol等量添加することが好ましい。また、プロトン伝導性付与剤(C)は、通常、結晶水を有しているため、散えて水を加えずに、(C)の結晶水を用いることもできる。一方、水蒸気下で行う際には、相対湿度60%以上で行うことが好ましく、特に、飽和水蒸気下で行うことが好ましい。このように水(H)を添加するか、または水蒸気雰囲気中で加熱を行うと、加水分解及び縮合が効率的に起こり、熱に対してより安定な膜となる。

【0079】また、この際、3次元架橋構造体の生成を加速するために、あらかじめ反応系内に触媒として塩酸、硫酸、リン酸等の酸を加えておいてもよい。3次元架橋構造は、塩基によっても加速されるため、例えば、アンモニア等の塩基触媒を用いてもよいが、塩基触媒を用いるとプロトン伝導性付与剤と反応する可能性が高く、好ましくは酸を用いる。さらに、第三の工程を10

0~300℃で行うか、あるいは、第三の工程の後、100~300℃でエージング(養生)を行うことが好ましい。本発明のプロトン伝導性膜を、100℃以上の高温で用いる場合には、使用温度以上の温度条件で加熱することが好ましい。この加熱は、第三の工程をそのまま100~300℃で行っても良いし、第三の工程を例えば5~40℃で2時間以上かけてsol-gel硬化し、その後に100℃~300℃の工程を行っても良い。これら第一から第三の工程を経て得られた膜は、必要に応じて水洗しても良い。用いる水は、蒸留水、イオン交換水など金属イオンを含まないものが好ましい。また、膜を得た後に、紫外線や電子線を照射し、さらに架橋させてもよい。

【0080】このようにして得られたプロトン伝導性膜は、従来に例を見ない耐熱性や耐久性に優れしかも高温でも優れたプロトン伝導性を示す画期的な有機無機複合膜であり、燃料電池の膜として好適に用いることができる。本発明のプロトン伝導性膜を用いて燃料電池とするためには、膜と触媒担持電極を接合した、いわゆる膜-電極接合体を作製する。この膜-電極接合体の製造方法は、特に限定されないが、熱プレスする方法、プロトン伝導性を有する組成物を膜及び/又は電極に塗布する方法等を適宜用いることができる。そして、本発明のプロトン伝導性膜は、固体高分子型燃料電池の電解膜にとどまらず、化学センサー、イオン交換膜などにも利用できる。

【0081】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明は、これにより何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例で作製されたプロトン伝導性膜は、以下に示す評価法に従って評価した。

【0082】〔評価法〕

(1)膜機械的物性評価

プロトン伝導性膜に曲げ官能試験を実施し、下記の基準に従って評価した。

○…曲げ可能。

×…曲げ不可能で容易に破断。又は、膜の分解・融解が発生。

【0083】(2)低温プロトン伝導性評価

プロトン伝導性膜の画面にカーボンペースト(Conducting Graphite Paint; LADORESEARCH INDUSTRIES, INC)を塗り、白金板と密着させた。この白金板に、電気化学インピーダンス測定装置(ソラトロン社製、1260型)を用いて周波数0.1Hz~100kHzの領域でインピーダンス測定し、イオン伝導性膜のプロトン伝導度を評価した。なお、上記測定では、サンプルは、電気的に絶縁された密閉容器中に支持され、水蒸気雰囲気(95~100%RH)で、温度コントローラーによりセル温度を室温から160℃まで変化させ、それぞれの

温度でプロトン伝導度の測定を行った。代表値として、95%RH・60℃および100%RH・140℃での測定値を示した。140℃の測定においては、測定槽内を加圧（5気圧）して測定を行った。

【0084】（3）耐熱性評価

プロトン伝導性膜を、飽和水蒸気下、140℃オートクレーブ中にて5時間加熱した。加熱後の評価は、下記の基準に従って目視あるいは曲げ官能試験により実施した。

○…曲げ可能（可撓性あり）。

×…曲げ不可能で容易に破断。又は、膜の分解・融解が発生。

【実施例1】

（二官能前駆体の合成）1, 7-オクタジエン（和光純薬製）11.0gとジエトキシメチルシリラン（信越シリコン社製）26.9gのトルエン溶液に、塩化白金酸（和光純薬製）とジビニルテトラメチルジシロキサン（ゲレスト社製）から調整したKarstedt触媒（米国特許第3, 775, 452号参照）溶液0.05mmolを混合し、30℃窒素雰囲気下1昼夜攪拌した。得られた反応混合物を蒸留にて精製し、1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタンを得た。得られた生成物の構造は、NMRで確認した。

（混合物の作製と製膜）1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（ゲレスト社製）0.6g、合成した1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン0.2gをイソプロピルアルコール1.5gに溶解した。これとは別に、リタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gをイソプロピルアルコール1.5gに溶解した。この両者を併せ、数分間攪拌した後、内径8.4cmのポリスチレンシャーレ（山本製作所製）にそそぎ込み、室温（20℃）にて15時間、60℃飽和水蒸気下にて10時間加熱し、透明な膜を得た。測定前に、60℃流水にて2時間洗浄した。評価結果は、表1に示した。

【0085】【実施例2】1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（ゲレスト社製）0.4g、合成した1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン0.4g、およびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0086】【実施例3】1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（ゲレスト社製）0.3g、合成した1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン0.5g、およびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0087】【比較例1】1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（ゲレスト社製）0.8gおよびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを

実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0088】【比較例2】合成した1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン0.8g、およびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0089】【実施例4】

（三官能二官能複合前駆体の合成）オクテニルトリエトキシシラン（ゲレスト製）8.3gとジエトキシメチルシリラン（信越シリコン社製）4.9gのトルエン溶液に、塩化白金酸（和光純薬製）とジビニルテトラメチルジシロキサン（ゲレスト社製）から調整したKarstedt触媒（米国特許第3, 775, 452号参照）溶液0.05mmolを混合し、30℃窒素雰囲気下1週間攪拌した。得られた反応混合物を蒸留にて精製し、1-ジエトキシメチルシリル-8-トリエトキシシリルオクタンを得た。得られた生成物の構造は、NMRで確認した。

（混合物の作製と製膜）合成した1-ジエトキシメチルシリル-8-トリエトキシシリルオクタン0.8g、およびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0090】【比較例3】

（単官能前駆体の合成）1, 7-オクタジエン（和光純薬製）11.0gとジメチルエトキシシラン（信越シリコン社製）20.8gのトルエン溶液に、塩化白金酸（和光純薬製）とジビニルテトラメチルジシロキサン（ゲレスト社製）から調整したKarstedt触媒（米国特許第3, 775, 452号参照）溶液0.05mmolを混合し、30℃窒素雰囲気下1昼夜攪拌した。得られた反応混合物を蒸留にて精製し、1, 8-ビス（ジメチルエトキシシリル）オクタンを得た。得られた生成物の構造は、NMRで確認した。

（混合物の作製と製膜）合成した1, 8-ビス（ジメチルエトキシシリル）オクタン0.8g、およびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを実施例1と同様の手順で混合したものの、硬化反応が完結せず、膜を得られなかった。評価結果は表1に示した。

【0091】【比較例4】実施例1において、1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタンの代わりに、オクチルトリエトキシシランを用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。膜は極めて柔軟であった。評価結果は表1に示した。

【0092】【比較例5】ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼン（ゲレスト社製）0.8g、およびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0093】[実施例5]

(二官能前駆体の合成) m-ジビニルベンゼン(和光純薬製) 13.0 gとジエトキシメチルシリラン(信越シリコン社製) 26.9 gのトルエン溶液に、塩化白金酸(和光純薬製)とジビニルテトラメチルジシロキサン(ゲレスト社製)から調整したKarstedt触媒(米国特許第3,775,452号参照)溶液0.05 mmolを混合し、30℃窒素雰囲気下1昼夜攪拌した。得られた反応混合物を蒸留にて精製し、1,3-ビス(ジエトキシメチルシリルエチル)ベンゼンを得た。得られた生成物の構造は、NMRで確認した。

(混合物の作製と製膜)ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン(ゲレスト社製)0.5 g、合成した1,3-ビス(ジエトキシメチルシリルエチル)ベンゼン0.3 g、およびリンタングステン酸・n水和物(和光純薬社製)0.7 gを実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0094】[実施例6]ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン(ゲレスト社製)0.4 g、合成した

1,3-ビス(ジエトキシメチルシリルエチル)ベンゼン0.4 g、およびリンタングステン酸・n水和物(和光純薬社製)0.7 gを実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0095】[比較例6]ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン(ゲレスト社製)0.3 g、合成した1,3-ビス(ジエトキシメチルシリルエチル)ベンゼン0.5 g、およびリンタングステン酸・n水和物(和光純薬社製)0.7 gを実施例1と同様の手順で混合したが、硬化物は、シャーレに密着し、膜として取り出せなかった。評価結果は表1に示した。

【0096】[比較例7]合成した1,3-ビス(ジエトキシメチルシリルエチル)ベンゼン0.8 g、およびリンタングステン酸・n水和物(和光純薬社製)0.7 gを実施例1と同様の手順で混合したが、硬化物は、シャーレに密着し、膜として取り出せなかった。評価結果は表1に示した。

【0097】

【表1】

	三官能 炭素原子含有物質 原料 (E)	二官能 炭素原子含有物質 原料 (F)	プロトン伝導性 付与剤 (C)	水 (B)	表面 (1) 曲げ試験 可塑性	密度 (2) 60℃伝導度 95%RH(atm)	評価 (2) 140℃伝導度 100%RH(atm)	評価 (3) 140℃ 耐熱性	備 考
実施例 1	1,8-ビス(トリエトキシシリル) オクタン 70%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル) オクタン 30%	リン タンガスチン酸	結露水のみ	○	2.0×10^{-3}	2.7×10^{-3}	○	
実施例 2	1,8-ビス(トリエトキシシリル) オクタン 50%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル) オクタン 50%	リン タンガスチン酸	結露水のみ	○	7.2×10^{-3}	2.7×10^{-3}	○	
実施例 3	1,8-ビス(トリエトキシシリル) オクタン 30%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル) オクタン 70%	リン タンガスチン酸	結露水のみ	○	2.4×10^{-3}	2.7×10^{-3}	○	
比較例 1	1,8-ビス(トリエトキシシリル) オクタン	なし	リン タンガスチン酸	結露水のみ	×	3.4×10^{-3}	1.5×10^{-3}	○	脆く、割れやすい
比較例 2	なし	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル) オクタン	リン タンガスチン酸	結露水のみ	○	1.8×10^{-3}	測定不可	×	空隙大
実施例 4	1,4-ビス(ジエトキシシリル) 8-(トリエトキシシリル)オクタン		リン タンガスチン酸	結露水のみ	○	2.0×10^{-3}	2.1×10^{-4}	○	
比較例 3	1,8-ビス(ジメチルエトキシシリル)オクタン		リン タンガスチン酸	結露水のみ	—	測定不可	測定不可	—	硬化せず
比較例 4	オクチルトリエトキシシリル		リン タンガスチン酸	結露水のみ	○	$< 10^{-3}$	未測定	—	
比較例 5	1,8-ビス(トリメトキシシリル) ジエチルベンゼン	なし	リン タンガスチン酸	結露水のみ	×	2.5×10^{-3}	2.0×10^{-3}	○	脆く、割れやすい
実施例 5	1,8-ビス(トリメトキシシリル) ジエチルベンゼン 70%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル) ジエチルベンゼン 30%	リン タンガスチン酸	結露水のみ	○	8.3×10^{-3}	1.8×10^{-3}	○	
実施例 6	1,8-ビス(トリメトキシシリル) ジエチルベンゼン 50%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル) ジエチルベンゼン 50%	リン タンガスチン酸	結露水のみ	○	4.1×10^{-3}	4.6×10^{-3}	○	
比較例 6	1,8-ビス(トリメトキシシリル) ジエチルベンゼン 30%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル) ジエチルベンゼン 70%	リン タンガスチン酸	結露水のみ	—	測定不可	測定不可	—	シャーレに密着
比較例 7	なし	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル) ジエチルベンゼン 50%	リン タンガスチン酸	結露水のみ	—	測定不可	測定不可	—	シャーレに密着

【0098】表1の結果より明らかのように、本発明のプロトン伝導性膜（実施例1～6）は、プロトン伝導性膜を構成する必須成分として、特定の炭素原子含有物質（B）と、それに結合したケイ素-酸素結合の3次元架橋構造体（A）、プロトン伝導性付与剤（C）の組合せを適定することにより、いずれも $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ s/cm}$ の伝導度を示し、高温での特性および膜機械的

物性のいずれの評価においても良好であった。一方、二官能成分（F）がない場合には、膜が硬くもろくなり、比較例1や比較例4のように膜としての取り扱いが困難になった。三官能成分（E）のない比較例2や比較例5の場合では、伝導度が低下したうえ、空隙の大きな膜になり、ガスバリア性に問題が生じた。また、比較例4の場合のように、前駆体の架橋基が片末端のもので、安

定的な相分離構造が確保できず、伝導度も大きく低下した。さらには比較例3の場合のように、架橋基が両末端であっても、シリカ部位が単官能の場合には、十分な架橋構造を構築できなかった。以上のように、プロトン伝導性、耐熱性および可撓性のような膜機械的物性のいずれも満足するためには、三官能アルコシキシラン構造と二官能アルコシキシラン構造の双方が同時に必要であることが判る。

【0099】

【発明の効果】特定の炭素原子含有構造体（B）と、そ 19
れに結合したケイ素－酸素結合の3次元架橋構造体 *

*（A）、およびプロトン伝導性付与剤（C）の組合せを選定することにより、充分な耐熱性を実現し、プロトン伝導性付与剤と水を膜中に存在させて高温においても良好なプロトン伝導性膜を機械的諸物性も兼ね備えた形で得ることができた。このプロトン伝導性膜を利用することにより、近年注目を集めている高分子固体電解質型燃料電池の動作温度を100℃以上に上げることができ、その結果、発電効率の向上、触媒のCO非毒の低減を達成することが期待できる。また、動作温度の向上は、熱利用によるコジェネシステムへの展開も考えられ、劇的なエネルギー効率の向上へとつながる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷		識別記号	F i		タームコード（参考）
H 0 1 M	8/02 8/10		H 0 1 M	8/02 8/10	
(72)発明者	杉本 俊哉	茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内	F ターム（参考）	4F071	AA65 AB23 AB25 AB27 AC09 AE15 AF13 AF17 AF37 AH15 BA03 BB02 BB12 BC01
(72)発明者	野村 茂樹				
(72)発明者	西川 理	茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内	4J035	HA01 HA02 HB02 LA03 LB20 5H026 AA06 BB09 BB19 CX05 HH09 HH05 HH08	4J002 CP191 DG036 DG046 DH026 DK006 EF006 FD116 GQ00 GQ02
(72)発明者	西川 理				